This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

UC-NRLF
B 3 482 280

Kurzes Lehrbuch

der

Anorganischen Chemie

mit einer Skizzierung
der organischen Chemie als Anhang

von

Dr. Lothar Wöhler

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Digitized by Google

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

BIOCHEM.

HERMANN O. L. FISCHER
COLLECTION

PRESENTED BY HIS WIFE

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Sr. Excellenz Herrn Geheimrat E. Fischer
in verehrungsvoller Ergebenheit
überr. v. d. Verf.

Kurzes Lehrbuch

der

Anorganischen Chemie

mit einer Skizzierung der organischen Chemie als Anhang.

Von

Dr. Lothar Wöhler

o. Professor der Chemie,
Direktor des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule
zu Darmstadt.

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1913.

Digitized by Google

Copyright by S. Hirzel at Leipzig 1913.

BIOCHEM.

GIFT

Übersetzungsrecht vorbehalten.

Digitized by Google

QD 31
W58
BIOCHEM.
LIBRARY

Für Studierende an technischen Hochschulen und Universitäten, welche sich mit Chemie als Hilfswissenschaft beschäftigen, ist dieses kurze Lehrbuch als Repetitorium gedacht, und es soll daher wesentlich das Allgemeine und das kulturell Bedeutungsvolle der Chemie vermitteln, von anderem Speziellen nur so viel, als es diesem Zwecke zum Mittel dient.

Noch immer ist dem Schüler der allermeisten humanistischen Gymnasien die Erkenntnis der chemischen Vorgänge im Weltlaboratorium, der Gesetzmäßigkeiten im Werden und Vergehen chemischer Verbindungen, der Wandel alles Stofflichen verschlossen — aus Mangel an Zeit. Noch immer erfährt er so gut wie nichts von den Grundgesetzen chemischen Geschehens, der Statik und Dynamik, von der Affinität der Stoffe, sein berechtigtes Warum? in allen Fragen der Stoffänderung bleibt nach wie vor ohne Antwort — aus Mangel an Zeit. Als ob die Chemie wie vor hundert Jahren noch Liebhaberei der Fürsten und Apotheker ist und nicht ein Kultur- und Finanzfaktor allerersten Ranges, und zwar in Deutschland, das geistig und technisch von Anbeginn dieser Epoche die Führung hat. Die Hälfte aller Studierenden auch der technischen Hochschule sind gymnasialreif, und so müssen Universität und technische Hochschule für den künftigen Arzt und Lehrer, den Architekten und Ingenieur diesen Mangel beseitigen.

Der bewährte Hochschulgrundsatz, Nebendisziplinen nur in der Prüfung, nicht in der Vorlesung als solche zu behandeln, macht dazu einerseits eine besondere Zusammenfassung des allgemein oder kulturell Wichtigen für den Hörer der Hilfswissenschaft zur Notwendigkeit und bietet andererseits Unabhängigkeit des für ihn bestimmten „Überblicks" von der Stoffanordnung in der Vorlesung. So hat hier die Einteilung nach dem periodischen System betont werden können, die didaktisch sehr viel Vorteile bietet und mit der gebotenen Gedrängtheit die erwünschte äußere Stoff-Vollständigkeit zu verknüpfen erlaubt.

Darmstadt, im Herbst 1913.

L. W.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt.

I. Allgemeiner Teil.

Seite

1. Chemische Verbindung und Gemenge 1
2. Reaktionsgeschwindigkeit 2
3. Das Prinzip der maximalen Wärmetönung und der maximalen Arbeitsleistung 3
   Chemische Energie. Exotherme und endotherme Reaktion. Reaktionsbeschleunigung. Gas und Dampf. Knallgas-Explosion. Gasgesetze von Dalton-Gay-Lussac und von Boyle-Mariotte. Gasentwicklung im Kippschen Apparat. Trockenmittel. Freie Energie. Fraktionierte Destillation. Kritische Werte. Spezifisches Gewicht und Volumen.
4. Analyse und Synthese 8
   Elektrolyse des Wassers und Kochsalzes. Primärelemente. Akkumulatoren.
5. Gasdichte und Diffusion 11
6. Die Elemente 11
7. Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen; das Äquivalentgewicht der Elemente 13
8. Daltons Atomhypothese 16
   Elektrolyse der Salzsäure.
9. Das Gesetz der rationalen Volumenverhältnisse reagierender Gase . . . 17
10. Die Molekularhypothese; Avogadros Satz 17
11. Die absolute Größe der Molekeln 18
    Die Gasgleichung; van der Waalssche Gleichung.
12. Bestimmung des relativen Atomgewichts eines Elements aus dem relativen Molekulargewicht seiner Verbindungen 20
13. Bestimmung des Atomgewichts aus den Atomwärmen 21
14. Die Valenz oder Wertigkeit der Elemente 22
15. Die Symbole der Elemente und Reaktionsgleichungen 23
16. Atomgewichts-Tabelle der Elemente 24
17. Die Häufigkeit der Elemente auf der Erde 25
18. Die organische Chemie; organische und anorganische Arbeitsmethoden 27
19. Lösungen und elektrolytische Dissoziation 27
20. Die Kolloide 30
21. Das periodische System der Elemente. Stoneys Spirale der Elemente 33
22. Metalle und Metalloide; Basen und Säuren 34
    Legierungen. Die Edelgase im periodischen System.
23. Das chemische Gleichgewicht und die Verwandtschaft der Stoffe . . . 38
    Dissoziationen. Massenwirkung. Statik. Thermodynamik. Affinität.

Digitized by Google

Seite

24. Salze und Salzlösungen 41
Nomenklatur der Salze. Saure und basische Salze. Stärke der Elektrolyte. Gleichgewicht der Elektrolyte. Hydrolyse. Osmotischer Druck und Molekulargewichts-Bestimmung. Kältemischungen. Le Chateliers Satz vom kleinsten Zwang. Übersättigung. Daltons Gesetz der unabhängigen Löslichkeit.
25. Die Phasenregel; der kryohydratische und eutektische Punkt 45
26. Komplexe Verbindungen und Doppelsalze; Isomorphismus; Koordinationsverbindungen 47
27. Schwermetalle und Edelmetalle 50
28. Die Katalyse 51
29. Die chemische Analyse 52
Qualitative Analyse; Spektralanalyse. Quantitative Analyse (Gewichts- und Maßanalyse). Gas- und Elementaranalyse.

II. Spezieller Teil der anorganischen Chemie.

30. Sauerstoff 55
Oxydation und Reduktion. Atmung. Gasverflüssigung. Darstellung. Autoxydation und Sauerstoffaktivierung. Chemie des Sauerstoffs.
31. Ozon; Allotropie 59
32. Wasserstoff 61
Darstellung. Stellung in der Spannungsreihe. Chemische Eigenschaften. Hydroperoxyd. Die Stufenregel.
33. Wasser 65
Natürliche Wässer. Henrys Gesetz. Kesselstein. Physikalische Eigenschaften des Wassers.
34. Stickstoff und die übrigen indifferenten Gase der Atmosphäre 69
Stickstoff-Assimilation: Salpeter aus Luft; Ammoniaksynthese; Kalkstickstoff. Die Edelgase.
35. Stickstoffverbindungen 72
Stickoxyde. Stickoxydul. Salpetersäure. Nitrate. Nitrite. Ammoniak. Ammoniumsalze. Hydrazin, Stickstoffwasserstoff, Hydroxylamin.
36. Die I. Gruppe des periodischen Systems 79
37. Die Gruppe der Alkalimetalle 80
Lithium, Rubidium, Caesium. Vorkommen der Gruppe. Kali- und Natronlauge. Die Alkalimetalle. Soda. Pottasche.
38. Die Kupfergruppe 84
Kupfer. Gold und Silber. Verhalten und Verwendung. Vorkommen und Gewinnung. Kupferoxydsalze. Kupferoxydulverbindungen. Silberverbindungen. Goldverbindungen.
39. Die II. Gruppe des periodischen Systems 90
40. Die Erdalkalimetalle 91
Darstellung der Metalle. Beryllium und Magnesium. Baryum und Strontium. Calciumverbindungen: Gips; Calciumkarbonat. Mörtel. Chlorcalcium. Magnesiumverbindungen.
41. Die Zinkgruppe 95
Vorkommen. Zink und Kadmium. Quecksilber. Komplexe Salze.
42. Radium und radioaktive Stoffe 98
Vorkommen. Mesothorium und Aktinium. Radioaktivität. Eigen-

Digitized by Google

Seite

schaften des Radiums, Zerfallstheorie. Prouts Hypothese. Emanation. Physiologische Wirkung. Das Metall.

43. Die III. Gruppe des periodischen Systems 102
44. Die Metalle der seltenen Erden 102
45. Bor: Borwasserstoff. Borsäure. Borax 104
46. Die Gruppe des Aluminiums 106
Gallium, Indium, Thallium. Aluminiumverbindungen, Tonerde. Das Metall, Thermit, Eigenschaften des Metalls.
47. Die IV. Gruppe des periodischen Systems 109
48. Die Gruppe des Titans 110
Titan, Zirkon, Cer, Thor und ihre Verbindungen. Das Gasglühlicht. Die Metalle.
49. Die Gruppe des Kohlenstoffs; Silicium 112
50. Der Kohlenstoff 113
Diamant (Allotropie). Graphit. Kohle, Leuchtgas, Heizgas. Hochofengleichgewicht. Kohlenoxyd. Kohlendioxyd, Kohlensäure und Karbonate, Perkarbonat. Karbide. Methan. Acetylen. Blausäure und Ferrocyanverbindungen. Rhodanwasserstoff.
51. Kieselsäure und Silikate 121
Glas. Ton. Zement. Ultramarin.
52. Zinn und Blei 124
Zinn. Blei.
53. Die V. Gruppe des periodischen Systems 128
54. Die Gruppe des Vanadins: Vanadin, Niob, Tantal 129
55. Die Gruppe des Phosphors 129
Farbloser Phosphor. Roter Phosphor. Arsen. Antimon. Wismut. Phosphorchloride. Phosphorsäuren. Phosphate. Chemie des Arsens und Antimons. Wasserstoffverbindungen.
56. Die VI. Gruppe des periodischen Systems 137
57. Die Gruppe des Schwefels 138
Selen und Tellur. Schwefel. Schwefelwasserstoff. Schwefligsäure, Hydroschwefligsäure und Schwefelsäure. Der Kontaktprozeß. Schwefeltrioxyd. Der Bleikammerprozeß. Überschwefelsäure. Thioschwefelsäure. Schwefelkohlenstoff. Stickstoffschwefelsäuren.
58. Die Chromgruppe 147
Die Metalle. Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Uransäure. Chromisalze.
59. Die VII. Gruppe des periodischen Systems 151
60. Die Halogene 152
Fluor. Chlor. Brom. Jod. Die Halogenwasserstoffe. Chlorate und Perchlorate. Halogenstickstoffe. Säurehaloide.
61. Mangan 158
62. Die VIII. Gruppe des periodischen Systems 160
63. Die Platingruppe 161
Werners Nomenklatur. Vorkommen, Eigenschaft und Verwendung der Metalle. Die Chemie der Platinmetalle. Komplexe. Katalyse des Platins.
64. Die Eisengruppe 166
Eisensalze. Nickel- und Kobaltsalze. Die Sulfide der Eisengruppe. Metallurgie des Eisens. Eigenschaften der Metalle, Rostprozeß.

Digitized by Google

Seite

Anhang.

III. Skizzierung der organischen Chemie.

65. Die Kohlenstoffverbindungen 173
66. Die Kohlenwasserstoffe 173
Alkyle. Substitution. Isomerie. Optische Aktivität.
67. Methan und Homologe 174
Bestandteile des Erdöls.
68. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 175
Äthylen. Acetylen. Polymerie.
69. Ringförmige Kohlenwasserstoffe 175
Benzol und Homologe. Naphtalin. Anthrazen.
70. Halogen-Substitutionsprodukte 177
Chloralkyle. Chloroform. Jodoform. Tetrachlorkohlenstoff.
71. Alkohole und Äther 177
Methylalkohol. Äthylalkohol. Gärung: Wein, Bier, Spiritus. Glyzerin. Äthyläther.
72. Phenole: Phenol, Hydrochinon, Pyrogallol. Kresole 179
73. Aldehyde, Ketone und Karbonsäuren 180
Formaldehyd, Acetaldehyd. Aceton. Bittermandelöl, Benzoesäure, Zimtsäure, Vanillin, Heliotropin. Ameisensäure. Essigsäure. Säureanhydride, Cumarin. Oxalsäure. Phtalsäure, Phenolphtalein. Säurechloride.
74. Alkoholsäuren und Phenolkarbonsäuren 182
Äpfelsäure. Weinsäure. Zitronensäure. Salizylsäure. Tannin.
75. Kohlehydrate 183
Traubenzucker. Fruchtzucker. Rohrzucker. Stärke und Stärkezucker. Zellulose.
76. Säureester 184
Essigester. Fette. Esterverseifung, Seife, Kerzen. Öle. Salpetersäureester, Nitroglyzerin, Nitrozellulose.
77. Nitroverbindungen und Sulfosäuren 186
Nitrobenzole, Nitrophenole.
78. Amine und Säureamide 187
Alkylamin, Leichengifte. Anilin. Azofarbstoffe. Fuchsine. Chinon. Alizarin. Harnstoff. Antifebrin. Saccharin.
79. Aminosäuren und Eiweiß 189
80. Heterozyklische Verbindungen 190
Indigo. Pyridin, Chinolin. Alkaloide. Kaffein. Harnsäure. Antipyrin.
81. Terpene und Kampfer. Kautschuk 192

Digitized by Google

I. Allgemeiner Teil.

1. Chemische Verbindung und Gemenge.

Alles Stoffliche besteht aus chemischen Verbindungen, ihren einfachsten Bestandteilen, den Elementen, und aus Gemengen dieser beiden Stoffklassen. Ein Gemenge ist nicht homogen, in ihm sind die einzelnen Bestandteile durch ihre physikalischen Eigenschaften — Farbe, Glanz, Härte, spezifisches Gewicht, Kristallform, Magnetisierbarkeit, Dampfdruck usw. — als solche noch erkennbar, in einer Verbindung nicht mehr, sie ist durchaus homogen.

Verreibt man in einem Mörser Eisenfeile mit Schwefel in beliebigem Gewichtsverhältnis, so entsteht, so innig auch die graugelbe Mischung sei, so homogen sie auch dem unbewaffneten Auge scheint, immer nur ein Gemenge. Die gelbe Farbe des Schwefels, die graue des Eisens lassen sich unter der Lupe oder unter dem Mikroskop wahrnehmen, das Eisenpulver zudem durch einen Magneten herausziehen, der Schwefel durch ein Lösungsmittel, z. B. Schwefelkohlenstoff, herauslösen und so vom Eisen trennen. Die Eigenschaften der isolierten Stoffe, ihr spezifisches Gewicht, ihr Schmelzpunkt, sind unverändert geblieben.

Bringt man die zwei Substanzen in innigste Berührung miteinander, z. B. durch Schmelzen des Schwefels beim Erwärmen des Gemisches im Reagierglas auf seinen Schmelzpunkt 119°, so daß der flüssige Schwefel die Eisenfeil-Teilchen umkleidet, so tritt langsam eine Reaktion ein, aus dem Gemenge entsteht eine chemische Verbindung; denn seine physikalischen Eigenschaften sind völlig verändert, man heißt sie Schwefeleisen. Geschah die Mischung von Schwefel und Eisen im Gewichtsverhältnis 1 : 1,75, so ist nach der Reaktion die graugelbe Farbe einer schwarzen gewichen, die auch bei der stärksten mikroskopischen Vergrößerung homogen erscheint, das spezifische Gewicht hat sich erhöht von 3,86 des Gemisches auf 4,84 der entstandenen Verbindung. Nicht mehr ist der Schwefel mit Lösungsmitteln, das Eisen mit dem Magneten herausziehbar, ganz neue Eigenschaften sind vorhanden. Übergießt man die neue Verbindung

Digitized by Google

mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so entsteht ein übelriechendes Gas, der Schwefelwasserstoff, wie es sich auch aus faulenden Eiern entwickelt und deren Geruch bedingt. In Wasser ist das Gas mit charakteristischem Geruch löslich und schwärzt metallisches Silber (Tulasilber). Weder Schwefel noch Eisen zeigen diese Eigenschaft; Eisen entwickelt mit Säuren ein im reinen Zustande nicht riechendes Gas, den Wasserstoff, das sich in Wasser nicht löst.

2. Reaktionsgeschwindigkeit.

Alle Reaktionen gebrauchen Zeit zum Verlauf, und nur manche verlaufen fast momentan, wie die Einwirkung von Phosphor auf Chlor unter Bildung von Chlorphosphor, oder die von Natrium auf Wasser unter Bildung von Natronlauge und brennbarem Wasserstoff. Die Geschwindigkeit jeder chemischen Reaktion wird vergrößert durch innige Berührung der Reagenzien, wie sie die Auflösung oder Verflüssigung bedingt. Recht feine Verteilung, d. h. große Oberfläche, erhöht auch bei festen Stoffen die Berührungsmöglichkeit und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Daraus entstand der nur beschränkt richtige Alchimistensatz: Corpora non agunt, nisi fluida. Hierdurch erklärt sich auch die beschleunigte Reaktion zwischen Eisen und Schwefel nach dessen Verflüssigung durch Schmelzen. Durch Zusammenpressen der feinst gepulverten festen Stoffe unter sehr starkem Druck wird jedoch ebenfalls innige Berührung bewirkt und damit die Reaktion beschleunigt.

Landolts Versuch.

Trotzdem verläuft beispielsweise die Einwirkung von wässriger Schwefligsäure-Lösung auf Jodsäure-Lösung nur langsam unter Ausscheidung von Jod, welches sich schon in Spuren durch Blaufärbung einer Stärkelösung als Jodstärke anzeigt, und zwar um so langsamer, je verdünnter, um so schneller, je konzentrierter die beiden reagierenden Lösungen sind. Die Zeit, nach welcher die farblose Lösung sich daher plötzlich blau färbt, ist also von den Konzentrationen abhängig, d. h. von der Stoffmenge in der Volumeneinheit, und zwar nach bekanntem Gesetz, und deshalb sogar mit Sicherheit vorauszusagen.

Stark beschleunigt wird jede chemische Reaktion ferner durch Temperaturerhöhung, und zwar nach einer allgemeinen Regel in sehr vielen Fällen so, daß für je 10^0 C Erhöhung die Geschwindigkeit des Umsatzes sich verdoppelt bis verdreifacht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt demnach vom reagierenden Stoff ab und bei heterogenen Systemen, d. h. solchen, in denen feste Substanzen neben flüssigen oder diese neben Gasen vorhanden sind, von der Oberfläche der Reagenzien, ferner von ihrer Konzentration und der Temperatur.

Digitized by Google

3. Das Prinzip der maximalen Wärmetönung und der maximalen Arbeitsleistung.

Affinität.

Alles Stoffliche enthält chemische Energie, dank deren sich die Verwandtschaft der Stoffe zueinander äußert, und die sich bei der chemischen Umwandlung in einfachere oder kompliziertere Stoffe offenbart, d. h. sich ändert. Die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes sind Funktionen des Energieinhalts.

Exotherm und endotherm.

Bei weitaus den meisten freiwillig, d. h. ohne äußere Energiezufuhr, verlaufenden Reaktionen tritt Wärmeentwicklung auf — exotherme Prozesse —, die bei langsamen Vorgängen infolge Abstrahlung oder Leitung allerdings nicht auffällig wird. Das daraus gefolgerte Prinzip der größten Wärmeentwicklung (Thomsen-Berthelot) ist aber nur beschränkt gültig. Nach diesem Prinzip hat von mehreren möglichen Reaktionen diejenige statt, bei der die größte Wärmetönung auftritt, so daß auch alle freiwilligen Reaktionen nur thermisch positiv verlaufen sollten. Es sind nun aber chemische Prozesse bekannt, besonders gasentwickelnde oder solche bei höherer Temperatur, welche ebenfalls freiwillig und trotzdem nur unter Wärmeabsorption — endotherm — verlaufen, also unter dauernder Abkühlung ihrer Umgebung. Die Wärmetönung einer Reaktion ist daher kein strenges Maß für die Verwandtschaft oder Affinität der reagierenden Stoffe, bildet aber erfahrungsgemäß einen guten Anhalt für die Wucht, das Potential oder die Spannung, mit welcher sie aufeinander wirken, besonders bei niedriger Temperatur oder zwischen kondensierten Systemen, d. h. nur festen oder flüssigen Stoffen.

Kondensierte Systeme.

Reaktionsbeschleunigung.

Wenn andererseits aber trotz des spontanen Verlaufs vieler bekannter chemischer Vorgänge das wärmeliefernde System anfangs noch von außen erhitzt werden muß, damit es reagiert, so geschieht dies nur zur Beschleunigung der sonst zu langsam verlaufenden Reaktion. Die Wärmeentwicklung geht alsdann in kürzerer Zeit vor sich, und wenn sie größer wird als der gleichzeitige Wärmeverlust durch Ableitung und Abstrahlung an die Umgebung, so steigt die Temperatur des Systems, damit aber wieder die Reaktionsgeschwindigkeit. So steigert kontinuierlich die Geschwindigkeit der Wärmeentbindung die Temperatur und diese wiederum die erstere bis zur stürmischen Reaktion. Bei genügenden Mengen fester oder flüssiger nicht flüchtiger Stoffe — kondensierter Systeme — gerät alsdann die ganze Masse ins Glühen, wie beim Schwefeleisen.

Trotzdem bei der Verbrennung oder Oxydation von 1 kg Kohle durch den Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure soviel Wärme frei wird, um damit 80 kg Eiswasser zum Sieden zu erhitzen, verändert sich Kohle bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. Es verbrennen sichtbar

Digitized by Google

keineswegs Holz und Pflanzen, Tiere und wir selbst trotz des brennbaren Kohlenstoffgehalts von 17,5 Gewichtsprozent unseres Körpers, weil die Geschwindigkeit dieses Vorgangs zu klein ist. Erst durch anfängliches Erhitzen auf höhere Temperatur, z. B. mit einem Streichholz beim Feuerzünden von Holz und Kohlen, wird der Prozeß so beschleunigt, daß die freiwerdende Wärme nicht vollkommen durch Leitung und Strahlung abgeführt werden kann, sondern ein Teil zur Erhöhung der Temperatur nutzbar bleibt, wodurch immer weiter die Geschwindigkeit des Prozesses steigt bis zur freiwilligen sichtbaren Verbrennung. Bei sehr vielen exothermen Reaktionen, die also unter Wärmeentwicklung verlaufen, bedarf es daher nur dieser Anfangsbeschleunigung durch Erhitzen zum genügend schnellen freiwilligen Verlaufe, während endotherme Prozesse nur bei steter genügender Wärmezufuhr stattfinden können. Durch genügend feine Verteilung, wie sie beim Kohlenstoff im Ruß vorliegt, kann die Geschwindigkeit der Verbrennung an der Luft aber so groß werden, daß auch ohne jede Erwärmung bei gewöhnlicher Temperatur Selbstentzündung eintritt.

Knallgasexplosion.

Bei exothermen Reaktionen zwischen Gasen erfolgt durch die Selbsterwärmung eine Ausdehnung ihres Volumens, bei konstantem Volumen, also in geschlossenen Gefäßen, Vergrößerung des Drucks, die durch fortgesetzt sich steigernde Temperaturerhöhung schließlich mit der turbulenten Reaktion endet, der Explosion. Als Beispiel sei die Knallgasexplosion angeführt. Mischt man den oben erwähnten Wasserstoff mit Sauerstoffgas, neben Stickstoff der wesentlichste Bestandteil der Atmosphäre, im Volumenverhältnis 2 : 1 in einem verschlossenen Kolben, so ist bei gewöhnlicher Temperatur infolge äußerst geringer Reaktionsgeschwindigkeit trotz innigster Berührung der Bestandteile des Gasgemenges eine Reaktion nicht wahrnehmbar. Wohl aber wird sie es bei Erhitzung des geschlossenen Kolbens auf 300°, wenn auch hier noch die Reaktion nur langsam verläuft und gleichmäßig, weil die Reaktionswärme den Verlust durch Strahlung nicht wesentlich übersteigt. Kühlt man nach einiger Zeit den Kolben auf Zimmertemperatur ab, so wird das Reaktionsprodukt sichtbar, Wassertröpfchen, die

Dämpfe.

bei 300° natürlich als Dampf vorhanden sind. Als Dämpfe bezeichnet man Gase, welche unter gewöhnlichen Bedingungen, d. h. bei Zimmertemperatur und unter dem Druck der Atmosphäre, flüssig oder fest sind. Erhitzt man aber den Kolben auf mehr als 600°, etwa auf 730°, indem man ihn in den Dampf siedenden Chlorzinks hängt, dessen Kochpunkt bei 730° liegt, so wächst die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich, sie wird nunmehr nach der erwähnten Faustregel um 2^{71}mal größer als bei gewöhnlicher Temperatur, so daß mehr als eine Million Jahre Reaktionszeit auf weniger als 1 Milliontel Sekunde sich reduziert, wenn

Digitized by Google

die erwähnte Verdopplung der Geschwindigkeit für je 10° Temperaturerhöhung auch bei diesen höheren Temperaturen noch gilt. Die ganze Reaktionswärme wird also augenblicklich frei, die Temperatur des Knallgases und des entstehenden Wasserdampfs steigt enorm. Die Gase vergrößern aber ihr Volumen wie alle Gase nach dem Dalton-Gay-Lussacschen Gesetz (1801) für je 1° C um $^1/_{273}$ ihres Volumens v_0 bei 0° C: $v_t = (1 + 0{,}00367\,t) \cdot v_0$. Dasselbe Gesetz gilt für den Druck bei konstantem Volumen. Es verzehnfacht sich also das Dampfvolumen bei rund 2500° Temperaturzuwachs, und da diese Volumenvergrößerung augenblicklich eintritt, so äußert sie sich als Explosion, die dem Gasgemisch

Gay-Lussac's Gesetz.

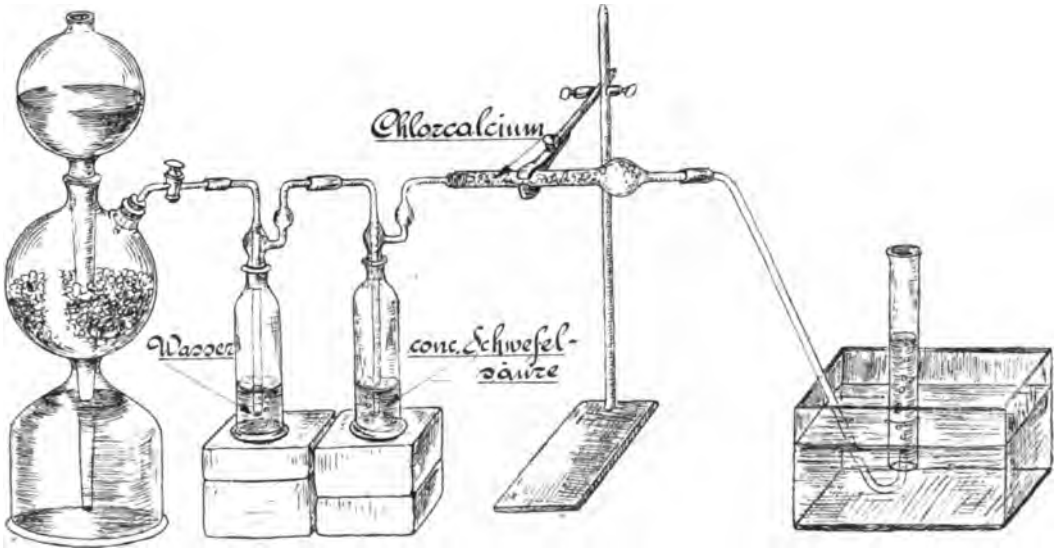


Abb. 1. Wasserstoff-Entwickler.

(Knallgas) seinen Namen gibt, und die Zertrümmerung des verschlossenen Kolbens mit sich bringt.

Wie die Verbindung Schwefeleisen aus ihren Komponenten entsteht, so ist auch als Produkt der Reaktion des Knallgasgemenges eine chemische Verbindung, das Wasser, entstanden mit völlig andern physikalischen Eigenschaften als den beiden Bestandteilen des Gemenges, dem Wasserstoff und Sauerstoff, eigentümlich sind.

Kipp-Apparat.

Wasserstoffgas wird aus Eisen und Salzsäure-Lösung oder Schwefelsäure im Kippschen Apparat entwickelt und über Wasser aufgefangen (Abb. 1). Gewaschen, d. h. von anhängendem Salzsäuregas befreit, wird es beim Hindurchleiten durch eine Waschflasche mit Wasser, getrocknet durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Gaswaschflasche oder ein mit Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid oder

Digitized by Google

Hygroskopizität.

anderen hygroskopischen festen Substanzen versehenes Trockenrohr. In diesen Stoffen haben kleine Mengen Wasser einen geringeren Dampfdruck als in den feuchten Gasen, infolge einer Reaktion mit ihnen unter Bildung von z. T. neuen chemischen Verbindungen, Hydraten. Der Wasserdampf sinkt also dabei von der höheren Tension in den Gasen auf die niedere in dem Trockenmittel. Die genannten hygroskopischen Substanzen dienen allgemein als Trockenmittel für Gase oder auch für feste Substanzen, z. B. in Exsikkatoren (Abb. 2).

Abb. 2. Exsikkator.

Freie Energie.

Wo immer sich „die freie Energie" (Helmholtz) von Stoffen vermindert, wie hier, wo der Dampfdruck oder die Tension des Wasserdampfs der Luft oder anderer Gase bei seiner Verbindung mit Absorptionsmitteln sinkt, d. h. die Energie, mit der bei entsprechender Anordnung der Reaktion nach freiem Belieben Arbeit geleistet werden kann, z. B. mechanische Arbeit in der Dampfmaschine oder elektrische in einem stromerzeugenden Element, oder Wärme erzeugt werden kann im glühenden Widerstandsdraht, da verläuft der Prozeß

Digitized by Google

freiwillig, d. h. ohne äußere dauernde Energiezufuhr. Die bei einer Reaktion entbundene Wärme läßt sich nicht völlig nach freiem Belieben in nutzbare Arbeit verwandeln, ein Teil geht dabei als Wärme nur von niederer Temperatur auf andere Stoffe über, also unter Energieverlust nach dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie, nach welchem Wärme nur bei Temperaturgefälle, also auf kältere Stoffe, übertragen werden kann, ruhende Energie in bewegte nicht freiwillig übergeht. Es ist daher die entwickelte Wärme im allgemeinen nicht der freien Energie einer Reaktion gleichzusetzen, und sie ist deshalb, wie erwähnt, kein strenges Maß der chemischen Verwandtschaft zwischen reagierenden Stoffen. Eine chemische Reaktion verläuft aber mit um so größerer Wucht oder Affinität, je größer die freie Energie derselben ist, d. h. die Energie, mit welcher ohne Verlust, also in einer Idealanordnung, das Maximum an Arbeit geleistet werden kann (23): das Prinzip der maximalen Arbeit. Diese maximale Arbeit ist unabhängig von dem Weg, den die Reaktion nimmt, von der Art der entstehenden Zwischenprodukte, und nur abhängig vom Anfangs- und Endzustand der reagierenden Stoffe.

Fraktionierte Destillation.

Sauerstoffgas wird aus der verflüssigten atmosphärischen Luft nach dem Prinzip gewonnen, daß jeder chemisch einheitlichen Substanz eigentümliche physikalische Eigenschaften, z. B. ein bestimmter Siedepunkt, zukommen. Flüssiger Sauerstoff siedet nun bei $-181{,}5^0$ C, Stickstoff schon bei $-195{,}5^0$ unter dem Drucke einer Atmosphäre. Es wird daher aus flüssiger Luft sich Stickstoff leichter als Sauerstoff und daher bei steigender Temperatur zuerst verflüchtigen, Sauerstoff in flüssigem Zustande zurückbleiben: das Prinzip der fraktionierten Destillation.

Kritische Temperatur.

Die kritische Temperatur, d. h. die für jeden Stoff charakteristische Temperatur, oberhalb welcher eine Flüssigkeit in Gas übergeht, so großer Druck auch darauf lastet, liegt für Sauerstoff bei -119^0. Der kritische Druck, d. h. derjenige, unter welchem bei dieser kritischen Temperatur eben noch Verflüssigung eintritt, liegt für Sauerstoff bei 50 Atmosphären. Das spezifische Volumen, d. i. dasjenige von 1 g Substanz, also der reziproke Wert des spez. Gewichts, beträgt unter Atmosphärendruck für flüssigen Sauerstoff bei seinem Siedepunkte -181^0 etwa 0,9 ccm, bei Zimmertemperatur, also in Gasform, etwa 750 ccm. Die starke Volumenvergrößerung beim Übergang der Flüssigkeit in den Gaszustand bedingt nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetze — die Gasvolumina verhalten sich bei gleicher Temperatur umgekehrt wie die zugehörigen Drucke: $v \cdot p = \text{konstant}$ — bei konstant gehaltenem Volumen einen ungeheuren Druck. Es kann deshalb Sauerstoff, und ebenso Stickstoff und Wasserstoff, als Flüssigkeit

Boyles Gesetz.

Digitized by Google

nicht in festverschlossenen Gefäßen transportiert werden, da das anwendbare Material solchem Drucke nicht standhält, und kommt vielmehr in der Regel nur als komprimiertes Gas unter 150 Atm. Druck in Stahlzylindern in den Handel (Abb. 6), die für den Gebrauch mit einem Drosselventil zur gleichmäßigeren Druckreduktion versehen werden. Falls die kritische Temperatur eines Gases höher liegt als die Tagestemperatur, wie die von Kohlensäure, Ammoniak, Schwefligsäure, so kann der Transport der Gase in diesen Zylindern auch in verflüssigtem Zustande erfolgen.

4. Analyse und Synthese.

Die umgekehrte Umwandlung einer chemischen Verbindung, welche freiwillig, d. h. unter Energieabgabe oder Arbeitsleistung sich gebildet hatte, in ein Gemenge ihrer Bestandteile, ihre Zerlegung oder Analyse, kann unter sonst gleichen Bedingungen, insbesondere der gleichen Temperatur, nur durch dauernde äußere Zufuhr von Energie, also mit Arbeitsaufwand erfolgen. Unter Analyse versteht man jetzt freilich auch jede chemische Verwandlung von Stoffen in andere zwecks qualitativen Nachweises und quantitativer Bestimmung ihrer Zusammensetzung.

Wasserelektrolyse.

Leitet man den elektrischen Gleichstrom einer Kraftquelle, sei es von Primärelementen, Sekundärelementen (Akkumulatoren) oder Dynamomaschinen, durch Wasser hindurch, das man zur Erleichterung des Stromdurchgangs, d. h. zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Wassers, mit Schwefelsäure oder mit Kalilauge versetzt, so entsteht an dem Metallblech der einen Elektrode, an welcher der positive Strom aus der Flüssigkeit austritt, der Kathode der elektrolytischen Zelle, wie man diese Vorrichtung nennt, Wasserstoffgas. An dem Metall der andern, der anodischen Elektrode, an welcher der positive Strom in die Flüssigkeit eintritt, entwickelt sich Sauerstoffgas. Ihr Volumenverhältnis ist 2:1 (Abb. 3). Man kann nachweisen, daß bei dieser Elektrolyse des Wassers die Schwefelsäure bzw. Kalilauge unverändert bleibt. Bei Anwendung von Säure benutzt man als Elektrodenmetall Platinblech, in Lauge ist Nickel verwendbar, das aber von Säuren gleichwie das Eisen angegriffen wird.

Wasserstoff.

Der Wasserstoff ist als solcher daran zu erkennen, daß er geruchlos an der Luft brennt, wobei sich das Verbrennungsprodukt, Wasser, als Tröpfchen an der Außenseite einer über die Flamme gehaltenen und durch Wasserinhalt gekühlten Porzellanschale niederschlagen läßt.

Sauerstoff.

Sauerstoff ist charakterisiert durch seine Fähigkeit, Verbrennungsvorgänge, das sind Oxydationsprozesse, als wesentliche Ursache dieser Prozesse zu unterhalten und in reinem Zustande sie intensiv zu gestalten. Der Funke eines in der Luft nur

Digitized by Google

glimmenden Holzspans wird daher durch reinen Sauerstoff zur Flamme entfacht, die Verbrennung von Phosphor und Schwefel geht in ihm unter blendender Lichterscheinung vor sich.

Kochsalzelektrolyse.

Leitet man den elektrischen Gleichstrom durch geschmolzenes Kochsalz, so erhält man analog an den beiden Elektroden seine einfacheren Bestandteile, das Natriummetall kathodisch, das Chlorgas anodisch, mit dem durch Überleiten über metallisches Natrium wieder umgekehrt und deshalb unter Energieentwicklung mit glänzender Feuererscheinung Kochsalz entsteht. Dieser letzte Vorgang ist also

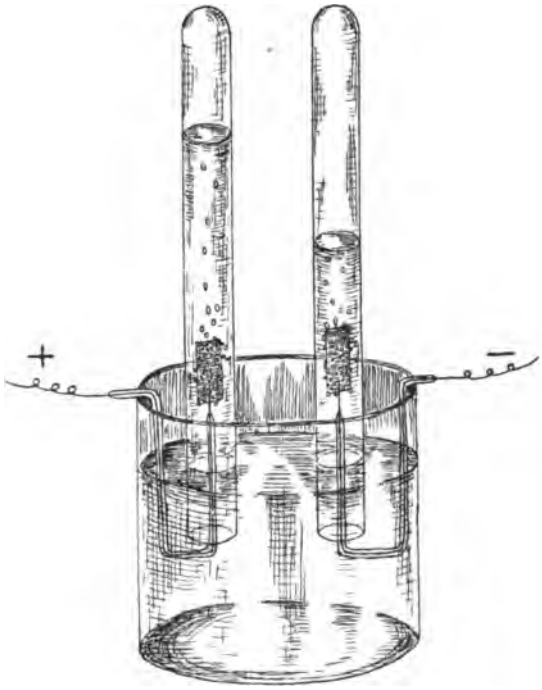


Abb. 3. Elektrolyse des Wassers.

ein Aufbau von chemischen Stoffen aus einfacheren, eine Synthese von Verbindungen. Chlor ist ein gelbgrünes giftiges Gas von erstickendem charakteristischen Geruch. Es dient direkt als Bleichmittel oder zwecks bequemerer Handhabung indirekt nach seiner Überführung in Chlorkalk. Natrium ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber leicht schmelzbar, es ist in seinen chemischen Eigenschaften der Typus der Metalle (22).

Primärelemente sind Zellen, deren Einrichtung gestattet, die freie Energie freiwillig verlaufender chemischer Prozesse als elektrische

Digitized by Google

Arbeit auszunutzen. Im Daniell-Element z. B. wird durch geeignete Anordnung Zinkmetall durch Schwefelsäure an dem einen Pol, dem negativen, in Zinksulfat übergeführt und dadurch gleichzeitig Kupfer aus Kupfersulfatlösung am andern, positiven Pol ausgeschieden. Dies geschieht durch konstante Fortführung der Elektrizitätsquanten (Stromschluß), welche dabei an der negativen Zinkelektrode und der positiven Kupferelektrode entstehen. Dadurch ist für ihre konstante Nachbildung gesorgt und damit für den gleichmäßigen Verlauf des Vorgangs, der sonst, d. h. wenn das Element nicht geschlossen ist, durch die stromdurchlässige poröse Zellwand (das Diaphragma) behindert wird (Abb. 4).

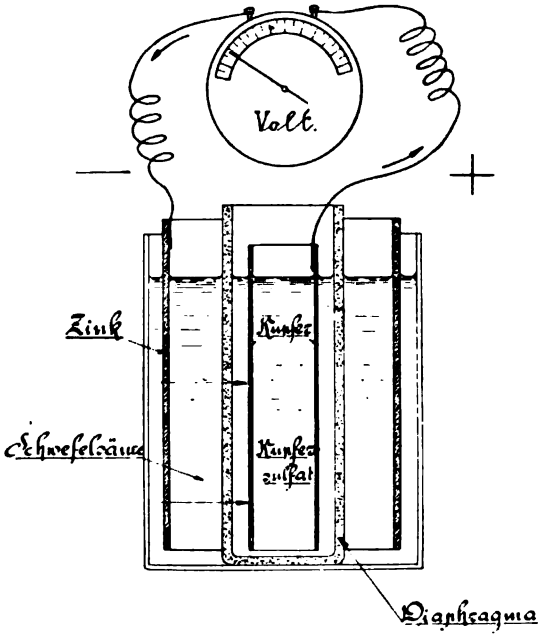


Abb. 4. Daniell-Element.

Daniell-Element.

Ist der chemische Prozeß völlig umkehrbar, also durch Aufwand an elektrischer Arbeit beim Hindurchleiten eines Stroms der ursprüngliche Zustand wieder herstellbar, nämlich beim Daniell-Element das Kupfer anodisch aufzulösen und gleichzeitig Zinkmetall kathodisch niederzuschlagen, so ist die Spannung oder die elektromotorische Kraft des gewinnbaren Energiestroms ein in Zahlen ausdrückbares Maß für die Wucht, die Affinität, mit welcher die chemischen Substanzen reagieren, indem sie den Strom erzeugen. Das Produkt aus der Spannung (Volt) und der Strommenge (Coulomb), die bei dem Vorgange frei wird, ist das Maß der bei dem Prozeß zu gewinnenden elektrischen Arbeit. Die Ein-

Digitized by Google

heit des Arbeitseffekts, d. i. Volt × Coulomb/Sekunde = Spannung × Stromstärke (Ampère), heißt Watt (s. S. 62). Arbeitseffekt.

Das wichtigste Sekundärelement ist der Bleisammler, bewelchem eine primäre Stromquelle die Energie liefert, um angesäuertes Wasser an porösen Bleielektroden in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, die umgekehrt bei der Betätigung des Akkumulators durch Stromschluß freiwillig wieder zu Wasser sich verbinden (s. S. 127).

5. Gasdichte und -diffusion.

Wasserstoff ist das leichteste aller bekannten Gase, seine Dichte kann deshalb als Einheit dienen, Sauerstoff ist annähernd 16 mal schwerer (genau 15,88), so daß sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigen im Gewichtsverhältnis von etwa 1:8 (S. 4). Gase haben die Eigenschaft, sich freiwillig miteinander in allen Verhältnissen unabhängig von ihrer Schwere in genügend langer Zeit zur vollkommenen Homogenität zu vermischen, indem sie ineinander diffundieren. Die Dichte eines Gases ist wie andere physikalische Eigenschaften charakteristisch für dasselbe, und die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase, die durch eine poröse Scheidewand voneinander getrennt sind, verhalten sich proportional ihren Drucken und umgekehrt proportional den Quadratwurzeln ihrer Dichten (Graham). Da nun z. B. durch ein poröses Tonrohr hindurch sowohl bei Anwendung von Wasserstoff wie von Sauerstoff sofort nach Anstellung des Diffusionsversuchs wie nach längerer Zeit nur ein Gas diffundiert von genau der gleichen angegebenen Dichte des angewandten Gases, so geht daraus die Einheitlichkeit der durch elektrolytische Zersetzung des Wassers entstehenden beiden Gase hervor.

6. Die Elemente.

Durch freiwilligen chemischen Vorgang oder durch den weiteren Zwang äußerer Energiezufuhr, wie bei der Wasserzersetzung oder der von geschmolzenem Kochsalz durch den elektrischen Strom, ist es indessen bisher nicht gelungen, sowohl Wasserstoff und Sauerstoff als auch Natrium und Chlorgas in einfachere Komponenten zu zerlegen. Solche einfachsten und homogenen Stoffe nennt man Elemente (Boyle). Man kennt deren, soweit sie wohl definiert sind, annähernd 80. Aus Elementen, ihren chemischen Verbindungen und Gemengen beider bestehen alle Stoffe.

Aristoteles' fünf Urkörper oder „Elemente", die bestimmten einfachsten Bewegungen entsprechen sollten — nach dem Zentrum zu, vom Zentrum weg und der Kreisbewegung —, sind die Erde, das Feuer und der Stoff des sich kreisförmig drehenden Gestirnhimmels, Urelemente.

Digitized by Google

der Äther, während Wasser und Luft sich als Mittelbewegungen zwischen Erde und Feuer schieben. Das Feuer ist aber nur eine Folgeerscheinung chemischen Energieumsatzes, das Wasser eine chemische Verbindung zweier Elemente, die atmosphärische Luft ein Gemenge von wesentlich drei gasförmigen Elementen, Stickstoff, Sauerstoff und Argon, und zweier chemischer Verbindungen, des Kohlendioxyds und Wasserdampfs. Die Erde besteht aus einem Gemenge von viel Elementarstoffen und noch außerordentlich viel mehr chemischen Verbindungen von solchen. Aus den gleichen Grundstoffen, wie die Erde setzen sich auch die übrigen Gestirne, der aristotelische „Äther" zusammen, während wir jetzt unter Lichtäther den alles durchdringenden aber für unsere Instrumente nicht wägbaren und daher nur hypothetischen Stoff verstehen, dessen Annahme für die Wellentheorie der Lichtfortpflanzung im Vakuum bisher noch notwendig scheint.

Die Vermehrung der aristotelischen Urstoffe um den Schwefel und das Quecksilber, als Prinzip des Brennbaren bzw. Metallischen, brachte der Zeit der mittelalterlichen Alchimie nicht die Erkenntnis vom Wesentlichen der Elementeigenschaft. Der Aufbau unserer heutigen Grundstoffe, insbesondere der Edelmetalle aus anderen Stoffen, wurde im Gegenteil eifrigst betrieben. Erst durch die Mißerfolge hierbei und Boyles Definition eines Elements als eines nicht zerlegbaren einfachsten Stoffes ist die Erkenntnis von der gleichzeitigen Unveränderlichkeit und Unverwandelbarkeit der Elemente als ein theoretisch nicht zu begründender, aber praktisch durch jahrhundertlange Forschungen gestützter Grundsatz geworden.

Umwandlung von Elementen.

Aus Versuchen über die Änderung der magnetischen Ablenkbarkeit der Massenteilchen von Kathodenstrahlen mit ihrer Geschwindigkeit wird die Änderung der Massenträgheit, d. i. also der Masse selbst, mit der ihr erteilten Energie geschlossen, woraus durch Extrapolation gefolgert werden könnte, daß die Eigenschaft der Masse allgemein, und damit das Stoffliche selbst nur eine subjektive Erscheinung seines Energieinhalts und mit ihm veränderlich ist. Faßt man im Verfolg dieser Tatsachen allgemein die physikalischen Eigenschaften der Stoffe als Funktion ihres Energieinhalts auf, so leuchtet ein, warum der freiwillig oder durch Zwang veränderte Energiegehalt bei einer chemischen Reaktion die Veränderung aller Eigenschaften des Reaktionsprodukts mit sich bringt. Der Erfahrungssatz aber von der Unmöglichkeit der Verwandlung von Elementen ineinander hat dann darin seinen Grund, daß der Unterschied des Energieinhalts der Elemente unvergleichlich größer ist als der zwischen einem Element und seinen Verbindungen mit andern Elementen, wie das die Eigenschaften auch erkennen lassen, so daß sie mit den bisherigen

Digitized by Google

Hilfsmitteln nicht zu überbrücken waren. Damit stimmt überein, daß es in allerjüngster Zeit dank der außerordentlichen Energiequelle eines zerfallenden Elements, des so merkwürdigen Radiums, über sein erstes Zerfallsprodukt hinweg, der sogenannten Emanation, in einfachere Elemente, wie Helium, Niton, eine Umwandlung von Elementen gelungen zu sein scheint (Ramsay). Die absolute Unwandelbarkeit der Elemente wäre auch mit dem Naturprinzip kontinuierlicher, nicht sprungweiser Veränderung unvereinbar. Der Erfahrungssatz ihrer starren Unveränderlichkeit ist daher so zu begreifen, daß die bislang bekannten Elemente außer den radioaktiven Grundstoffen, die ihren Energiegehalt sichtbar verstrahlen, ihrem Gleichgewicht sich soweit bereits genähert haben, daß ihre weitere freiwillige Zersetzung in einfachere Stoffe in experimentell möglichen, also praktischen Zeiträumen nur noch unmerklich ist (S. 99).

7. Daltons Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen; das Äquivalentgewicht der Elemente.

Elemente lassen sich in allen Verhältnissen mischen zu einem Gemenge (1), aber nur in ganz bestimmtem Gewichtsverhältnis sich vereinigen zu chemischen Verbindungen oder sich gegenseitig vertreten in denselben, ein Überschuß bleibt also unverbunden. Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich zu Wasser im Gewichtsverhältnis 1:8 (5). Bei der Entwicklung von Wasserstoff aus Säuren und Eisen wird stets dieser 1 Gewichtsteil Wasserstoffgas entwickelt durch 28 Gew.-Teile Eisen. Im Schwefeleisen vereinigen sich mit der gleichen Menge (28 Teilen) Eisen 16 Teile Schwefel zu 44 Teilen Schwefeleisen, das mit beliebigen Mengen Säure nicht mehr als stets 17 Teile Schwefelwasserstoffgas entwickelt (1), in welchem, wie man durch einfache Analyse bestimmen kann, 1 Teil Wasserstoff wieder mit 16 Teilen Schwefel verbunden ist. Auch im schwarzen Eisenoxydul haben 8 T. Sauerstoff, die also 1 T. Wasserstoff entsprechen, sich wieder mit 28 T. Eisen vereinigt. Es verbinden sich daher mit 1 Gew.-Teil Wasserstoff oder es vertreten diese Menge oder eine äquivalente Menge eines andern Elements 8 T. Sauerstoff, 16 T. Schwefel, 28 T. Eisen, indem sie zu 9 T. Wasser bzw. 17 T. Schwefelwasserstoff, 36 T. Eisenoxydul und 44 T. Schwefeleisen werden.

Man bezeichnet diese Zahlen daher als Äquivalentgewichte der Elemente, bezogen auf das leichteste Element, den Wasserstoff, als Einheit. Weil sich indessen mit Wasserstoff direkt die meisten Elemente nicht vereinigen lassen (z. B. Eisen), oder nur unter experimentellen Schwierigkeiten (z. B. Schwefel), fast alle aber leicht mit

Digitized by Google

Sauerstoff direkt Verbindungen bilden, die Oxyde, so bestimmte man früher das Äquivalentgewicht mit Bezug auf Sauerstoff als Einheit und multiplizierte es mit dem Äquivalentgewicht von Sauerstoff, bezogen auf Wasserstoff als Einheit, d. h. mit 7,94. Dieses Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff ist aber nicht so genau zu bestimmen infolge der Schwierigkeit, größere Gasmengen genau zu wägen, wie das der meisten Elemente zu Sauerstoff in den festen Oxyden, so daß eine kleine Unsicherheit in die meisten Äquivalentgewichtsbestimmungen ohne Notwendigkeit übergeht. Es hat daher eine internationale Abmachung den Wert von Sauerstoff als Grundlage der Bestimmungen angenommen. Um aber andererseits die oft benutzten bis dahin gebräuchlichen Äquivalentgewichte nicht zu ändern, hat man als diese

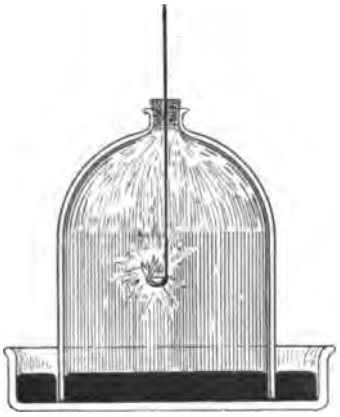


Abb. 5. Schwefelverbrennung zu Schwefligsäure-Anhydrid.

Grundlage die Zahl 8,000 gewählt, die von der auf Wasserstoff = 1,000 bezogenen und bis dahin gebrauchten Zahl 7,94 so wenig abweicht, daß die Differenz für gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Das genaue Äquivalentgewicht des Wasserstoffs ist aber nunmehr 1,008.

Erhitzt man jedoch 16 Gewichtsteile, das Äquivalentgewicht, von Schwefel in einem Gefäß mit 8 Teilen Sauerstoff bis zur Entzündung (Abb. 5), so verbrennt alsbald nur genau die Hälfte des Schwefels mit der bekannten blauen Flamme zu einem farblosen Gas vom stechenden Geruch eines brennenden Schwefelhölzchens, dem Schwefligsäure-Anhydrid. Das Volumen des Gases verändert sich dabei nicht, aber noch genau 8 Gewichtsteile Schwefel bleiben unverändert, so daß das Verbindungsverhältnis von Schwefel zu Sauerstoff nicht 16:8, sondern $16:2\times 8$ ist.

Digitized by Google

Kontakt-prozeß.

Leitet man dann das entstandene Gas verbrennenden Schwefels mit mehr Sauerstoff bei etwa 500° langsam über feinverteiltes Platin in eine gekühlte Vorlage hinein (Abb. 6), so kondensiert sich in ihr eine rauchende Flüssigkeit, das Schwefelsäure-Anhydrid, in welchem Schwefel und Sauerstoff vereinigt sind im Verhältnis $16:3\times 8$. Sein Name besagt, daß es auch aus Schwefelsäure entsteht, wenn man ihr das Wasser entzieht, wie denn auch mit Wasser aus ihm wieder Schwefelsäure sich bildet. Das feinverteilte Platin dient hier in dem sogenannten „Kontaktprozeß" nur als Katalysator oder Kontakt- Katalysator. mittel, d. h. ein Stoff, der durch seine Gegenwart die an sich nur

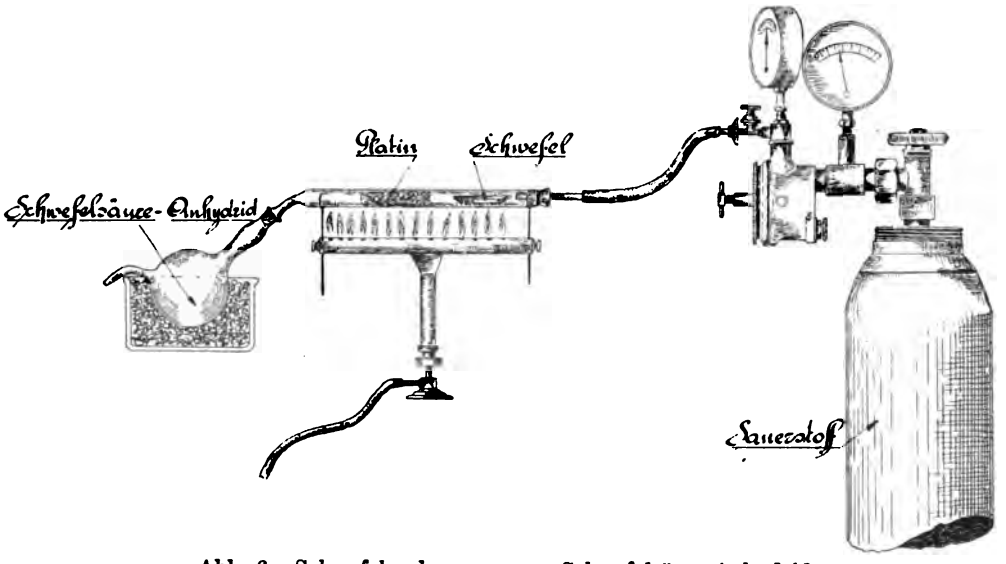


Abb. 6. Schwefelverbrennung zu Schwefelsäure-Anhydrid.

langsam verlaufende Reaktion beschleunigt, aus welcher er chemisch unverändert wieder hervorgeht, so daß er scheinbar gar nicht daran teilgenommen hat. Seine Wirkung soll später behandelt werden.

Auch das Eisen vermag sich mit Sauerstoff noch zu einem andern Oxyd zu verbinden, als dem erwähnten schwarzen Oxydul vom Gewichtsverhältnis 28:8, nämlich zu dem als Eisenglanz und Glaskopf natürlich vorkommenden roten Eisenoxyd, in welchem das Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff genau $28:1\frac{1}{2}\times 8$ ist. Die Elemente vereinigen sich also in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen oder einfachen Multiplen derselben (Dalton 1808). Die Kenntnis dieser Verbindungsgewichte lehrt die Stöchiometrie der chemischen Reaktionen. Stöchiometrie.

Digitized by Google

8. Daltons Atomhypothese.

Diese merkwürdige sprunghafte Änderung der Verbindungsmengen der Elemente haben eine Deutung gefunden durch Daltons Hypothese von der atomistischen Konstitution der Stoffe. Nach ihr vereinigen sich jeweils miteinander eins oder mehrere dieser kleinsten homogenen Stoffteilchen, der Atome, so daß ihr relatives Gewicht, das Atomgewicht, die kleinste Gewichtsmenge ist, in welcher sich die Elemente miteinander restlos verbinden. Dies Atomgewicht ist gleich dem Äquivalentgewicht bei Elementen, von denen sich ein Atom mit nur 1,008 Gewichtsteilen Wasserstoff oder 8,000 Gewichtsteilen Sauerstoff, also ihrem Äquivalentgewicht, verbinden oder sie vertreten. Es ist gleich dem zwei- und mehrfachen Äquivalentgewicht, wenn das Atom zwei und mehr Äquivalentgewichte Wasserstoff und Sauerstoff zu binden oder zu vertreten vermag. Über seine Bestimmung siehe unter (12).

Atomgewicht.

Überläßt man ein Gemenge von 1 Gewichtsteil Wasserstoffgas und 35,5 Gewichtsteilen des gelbgrünen elementaren Chlorgases in einem geschlossenen Gefäße eine Zeitlang sich selbst im zerstreuten Tageslicht und öffnet das Gefäß unter Wasser, so füllt es sich stürmisch mit Wasser: Es hat sich das Gasgemenge restlos zu dem leicht wasserlöslichen Salzsäuregas verbunden, was sich durch die Gleichung ausdrücken läßt:

1 Atom (= 1 T.) Wasserstoff + 1 Atom (= 35,5 T.) Chlor = 1 Tlch. (= 36,5 T.) Salzsäure.

Man stellt sich das Gasgemenge in dem gewünschten Gewichtsverhältnisse am einfachsten her durch Zersetzung von Salzsäuregas, das in Wasser gelöst ist, also von Salzsäurelösung, durch Elektrolyse, wie das ähnlich schon bei der Wasserzersetzung geschah (4). An der Kathode, die mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden ist, scheidet sich auch hier der positive Wasserstoff ab, an der Anode aber nicht der negative Sauerstoff aus dem gleichzeitig anwesenden Wasser, sondern das negative Chlor der gelösten Salzsäure. Die Chlorentwicklung erfordert beim Vergleich äquivalenter Mengen geringeren Arbeitsaufwand, d. h. elektrische Spannung, als die Entwicklung der äquivalenten Menge von Sauerstoff, und es findet von mehreren endoenergetischen Reaktionen zuerst diejenige statt, welche die geringste Arbeitsleistung erfordert. Bei der Vereinigung der Gase ist diese Arbeit wieder zu gewinnen, die Salzsäurebildung geht also freiwillig vor sich und wird merkwürdigerweise stark beschleunigt durch Lichtstrahlen. Im Dunkeln verläuft der Prozeß daher kaum, im diffusen Tageslicht nur allmählich, im direkten Sonnenlicht aber oder im hellen Licht verbrennenden Magnesiums (sog. Blitzlicht) momentan unter Explosion (Chlorknallgas), weil die momentan entwickelte Wärme des

Chlorknallgas.

Digitized by Google

Vorgangs starke Ausdehnung des Gases bedingt, die bei langsamer Reaktion durch Strahlung sich ausgleichen kann, und daher nicht zur Temperaturerhöhung führt.

9. Das Gesetz der rationalen Volumenverhältnisse reagierender Gase.

Das Volumenverhältnis der beiden kathodisch und anodisch entwickelten Gase bei der Salzsäurezersetzung ist nicht wie bei der Wasserzersetzung 2:1, sondern gleiche Volume Wasserstoff und Chlorgas entstehen. Wenn man das Volumen des Reaktions-Produkts der beiden Gasgemenge nach ihrer freiwilligen Vereinigung vergleicht mit dem ursprünglichen Volumen, so findet man, daß bei der Bildung von Chlorknallgas keine Volumenveränderung stattgefunden hat. Öffnet man das geschlossene Reaktions-Gefäß unter Quecksilber statt unter Wasser, so tritt weder Quecksilber ein in das Gefäß noch Salzsäuregas aus, wofern die Temperatur des Gases nach wie vor unverändert war. Bei der Bildung von Wasserdampf aus Knallgas aber ist auch bei gleicher Temperatur eine Kontraktion auf zwei Drittel des ursprünglichen Volumens zu verzeichnen:

1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlor = 2 Vol. Salzsäuregas.

2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wasserdampf.

Ein analoges einfaches Volumenverhältnis reagierender Gase zueinander und ihren Gasprodukten fanden Gay-Lussac und Humboldt (1808) allgemein, so daß sich der Satz ergibt: Alle Gase vereinigen sich miteinander nach konstantem einfachsten Volumenverhältnis oder Multiplen desselben.

10. Die Molekularhypothese.

Nach den Gasgesetzen von Boyle(-Mariotte) und (Dalton-) Gay-Lussac (3) verhalten sich alle Gase gegen Druck- und Temperaturveränderung gleich. Dies und die Analogie des Daltonschen Gesetzes der rationalen Gewichtsverhältnisse (7) mit dem Gay-Lussacschen Gesetze der rationalen Volumenverhältnisse (9) reagierender Gase legt es nahe, die Daltonsche Hypothese von der atomistischen Konstitution der Stoffe für die Gase dahin zu erweitern, daß alle Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur im gleichen Volumen gleich viel dieser kleinsten Massenteilchen enthalten. Diese Hypothese bringt einen scheinbaren Widerspruch; denn die zwei kleinsten Teilchen Salzsäure, die nach dieser Hypothese und nach der folgenden Gleichung in den entstehenden 2 Gasvolumina vorhanden sind (9):

Digitized by Google

1 kleinstes T. Wasserstoff + 1 kl. T. Chlor = 2 kl. T. Salzsäure müssen doch mindestens 2 Atome Wasserstoff und 2 Atome Chlor enthalten, die dann in je einem der angewandten kleinsten Massenteilchen Wasserstoff und Chlor enthalten gewesen sein müssen, das je 1 Volumen nach der fraglichen Hypothese erfüllt. Als Lösung des Widerspruchs ergibt sich der weitere Schluß, daß diese diskreten kleinsten Massenteilchen, deren Zahl in gleichem Volumen bei allen Gasen unter denselben Bedingungen gleich ist, nicht die Atome der Elemente sind, welche nach konstanten Gewichtsverhältnissen in Reaktion treten, sondern daß diese Teilchen vielmehr wiederum aus Atomen zusammengesetzt sind, bei Wasserstoff und Chlor mindestens aus je zweien. Sie werden Moleküle oder Molekeln (Massenteilchen) genannt (Avogadro 1811). Hiernach ergeben sich für die Konstitution der Materie folgende Sätze:

Avogadros Hypothese.

Konstitution der Materie.

a) Die kleinsten diskreten Teilchen der Materie sind die Moleküle.

b) Alle Gase enthalten unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen im gleichen Volumen die gleiche Anzahl Molekeln, so daß ihr relatives Gewicht, das Molekulargewicht, durch das Verhältnis der Gewichte gleicher Volumina, also ihrer Gasdichten sich ergibt.

Molekulargewicht.

c) Da nach der einfachsten konventionellen Annahme die Wasserstoffmolekel aus zwei Atomen besteht, so ist ihr Molekulargewicht 2, genau 2,016 (8).

d) Bezieht man die Gas- oder Dampfdichten ebenfalls auf Wasserstoff, das leichteste Gas (5), als Einheit (richtiger = 1,008), so ergibt sich das relative Molekulargewicht aller Gase als das Doppelte ihrer Dampfdichte; denn es ist die Menge, welche in Dampfform unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur dasselbe Volumen einnimmt wie 2,016 Gewichtsteile Wasserstoff, d. h. in Grammen bei Normalbedingungen — 0° und 760 mm Quecksilberdruck — 22,4 Liter, das Gramm-Molekularvolumen aller gasförmigen Stoffe. Als Molargewicht oder Grammolekül einer Substanz bezeichnet man das Molekulargewicht eines Stoffes in Grammen.

e) Aus ihrer Bestimmung ergibt sich, daß die Molekulargröße eines Stoffes unabhängig ist vom Äquivalent- und Atomgewicht der Komponenten.

11. Die absolute Größe der Moleküle.

Die Materie ist nach der Molekularhypothese nicht unendlich teilbar. Nach der kinetischen Gastheorie ist der Druck eines Gases bedingt durch die Stöße der fortwährend sich heftig bewegenden

Digitized by Google

Moleküle, seine Temperatur gegeben durch die lebendige Kraft $\frac{m}{2} \cdot v^2$ ihrer fortschreitenden Bewegung (Clausius). Nach dem extrapolierten Dalton-Gay-Lussacschen Gesetz (3) $\left(v_t = \left[1 + \frac{1}{273} t\right] v_0\right)$ ist das Volumen aller Gase null, d. h. die Wärme wird einflußlos, bei -273^0, welche Temperatur daher als absoluter Nullpunkt bezeichnet wird. (Diese Temperatur ist nur hypothetisch, und die Extrapolation ist sehr wahrscheinlich sogar unzulässig, aber sie ist rechnerisch nützlich.) Benutzt man die von dort gerechnete absolute Temperatur $T = t + 273$, so ist $v_T = \frac{v_0}{273} T$, d. h. das Volumen einer bestimmten Gasmenge ist gleich dem Produkt aus der absoluten Temperatur und einer Konstanten, nämlich dem Volumen einer bestimmten Gasmenge unter bestimmten Bedingungen. Ebenso verhält es sich mit dem Druck bei konst. Volumen. Kombiniert man dies Gesetz mit dem Boyle-Mariotteschen Gesetz $p v_{\text{für } T = \text{konst.}} = \text{Konst.}$, so ergibt sich die Gasgleichung für ideale Gase: $pv = RT$, wo in R, der „Gaskonstanten", die genannten Konstanten der beiden Einzelfunktionen enthalten sind. Für $p = 1$ Atm., $T = 273^0$ und v (für 1 Grammol) = 22,4 l ergibt sich $R = 0{,}0821$ Liter-Atm/° C.

Absolute Temperatur.

Gasgleichung.

Für stoffliche Gase besteht eine Abweichung von der Idealgleichung, die in der stärkeren Anziehung der Massenteilchen bei kleinem Volumen, also einem Additionsglied des Druckes, und einem Subtraktionsglied des berechneten Volumens infolge des nicht mehr zu vernachlässigenden Eigenvolumens der Molekeln bei hohen Drucken ihre Erklärung, und in der van der Waalsschen Gleichung ihren Ausdruck findet: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$.

van der Waals' Gleichung.

In der Nähe der Verflüssigung komprimierter Gase wird das Korrektionsglied b und damit das Eigenvolumen der Molekeln berechenbar. Daraus ergibt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus der mittleren Weglänge der Kugelmolekeln (Maxwell) die Anzahl der Teilchen im cbmm aller Gase unter Normalbedingungen (0^0 und 760 mm Druck) zu $N = 4{,}5 \cdot 10^{16}$, also im Grammol, das 22,4 Liter erfüllt, $N_0 = 4{,}5 \cdot 10^{16} \cdot 22{,}4 \cdot 10^6 = 10^{24}$, die Avogadrosche Zahl.

Zu annähernd derselben Zahl kommen mit großer Übereinstimmung ($N_0 = 6 \cdot 10^{23}$) vier weitere, völlig voneinander unabhängige Methoden. Man benutzte dazu u. a. die Auszählung der suspendierten Teilchen kolloider (20) Lösungen (Perrin) und die Berechnung der kinetischen Energie ihrer fortdauernden Bewegung (Brown), die sie trotz völliger äußerer Ruhe offenbaren, und die man als den Effekt der Molekularstöße des Lösungsmittels ansieht. Auch die Auszählung der α-Teilchen

Digitized by Google

radioaktiver Stoffe (42) und allgemein elektrisch geladener Gasmoleküle (Luftionen) und die gleichzeitige Bestimmung ihrer Ladung diente als Methode in mehrfacher Ausführungsform mit übereinstimmendem Resultat. Dadurch ist die Berechtigung der Molekularhypothese als durchaus fest begründet jetzt allgemein anerkannt.

12. Bestimmung des relativen Atomgewichts eines Elements aus dem relativen Molekulargewicht seiner Verbindungen.

Atomgewicht.

Aquivalentgewicht.

Da sich im Molekül der Verbindungen eines Elements nicht weniger als ein Atom davon befinden kann, so muß als das relative Atomgewicht eines Elements die kleinste Menge gelten, welche bisher im relativen Molekulargewicht irgendeiner seiner Verbindungen gefunden wurde. Das Äquivalentgewicht eines Elements, die Menge, in welcher es sich mit andern Elementen verbindet, findet man durch die Analyse seiner Verbindungen mit der großen Genauigkeit, welche dieselbe zuläßt. Aus dem annähernd zu bestimmenden Molekulargewicht seiner Verbindungen — durch ihre Dampfdichte — und zugleich aus ihrer analytisch gefundenen Zusammensetzung ergibt sich alsdann die Anzahl der analytisch genau bestimmbaren Äquivalente, welche ein Atom des fraglichen Elements bilden.

Beispiele: a) Atomgewichtsbestimmung von Sauerstoff (H = 1). Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Wasser, welches nach seiner Synthese und Analyse (3 und 4) nur aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, ergibt 11,1 Proz. Wasserstoff und 88,9 Proz. Sauerstoff. Da sich hiernach 1 Teil Wasserstoff mit 8 Teilen Sauerstoff vereinigt, so ist das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs 8. Der Dampf des Wassers ist ferner 9 mal schwerer als der von Wasserstoff, sein Molekulargewicht daher doppelt so groß, = 18, so daß zwei Äquivalente Sauerstoff im Molekül sind. Im Schwefligsäure-Anhydrid-Molekül sind neben zwei Schwefeläquivalenten vier Äquivalente Sauerstoff, im Schwefelsäure-Anhydrid sechs Äquivalente, in keiner Sauerstoffverbindung aber sind bis jetzt weniger als zwei Äquivalente gefunden worden. Damit ist als Atomgewicht des Sauerstoffs $2 \times 8 = 16$ anzusehen.

b) Das Atomgewicht des Schwefels ergibt sich zu $2 \times 16 = 32$ daraus, daß sowohl im Schwefelwasserstoff- wie im Schwefligsäure-Anhydrid- und im Schwefelsäure-Anhydrid-Molekül zwei Äquivalente Schwefel, und in keiner anderen Verbindung bisher weniger gefunden worden sind.

c) Atomgewichtsbestimmung von Quecksilber. Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Sublimat, welches nach der qualitativen Analyse nur Quecksilber und Chlor enthält, ergibt 74 Proz. Quecksilber und 26 Proz. Chlor. Da sich mit 1 Teil Wasserstoff 35,5 Teile Chlor vereinigen (8) und, umgerechnet, daher

Digitized by Google

35,5 Teile Chlor mit 100,3 Teilen Quecksilber, so ist das genaue Äquivalentgewicht des Quecksilbers 100,3. Der Dampf von Quecksilberchlorid ist ferner rund 135 mal schwerer als Wasserstoff, wie der Versuch zeigt, sein Molekulargewicht ist daher rund 270. In einer Molekel Dampf sind daher genau 200,6 Teile Quecksilber neben 71 Teilen Chlor. Da sich auch in dem Molekulargewicht anderer Quecksilberverbindungen nicht weniger als etwa 200 Teile Quecksilber auffinden ließen, so ist sein Atomgewicht **200,6**, nicht etwa die Hälfte 100,3 oder der vierte Teil 50,15.

13. Bestimmung des Atomgewichts aus den Atomwärmen.

Von festen Elementen einschl. Quecksilber, von deren Verbindungen das Molekulargewicht nicht bestimmbar ist, läßt sich trotzdem die Anzahl der Äquivalente eines Atoms nach der Regel von den konstanten Atomwärmen bestimmen (Dulong und Petit 1818). Die Atomwärme des Quecksilbers und aller festen Elemente, d. h. das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht, ist danach eine annähernd konstante Zahl, und zwar rund 6,4, so daß annähernd das Atomgewicht $= \frac{6{,}4}{\text{spez. Wärme}}$ ist. Die spezifische Wärme oder die Wärmekapazität ist die Wärmemenge zur Erhöhung der Temperatur von 1 g Substanz um 1°, wobei diejenige des Wassers bei Zimmertemperatur als Einheit gesetzt und als kleine Kalorie (cal) bezeichnet wird. Der 1000fache Wert der spezifischen Wärme des Wassers, welcher also 1 kg Wasser bei Zimmertemperatur um 1° erwärmen kann, wird große Kalorie (Cal) genannt. Die Wärme, welche das Gramm-Atomgewicht eines festen Elements bei etwa 15° um 1° zu erwärmen vermag, ist also annähernd = 6,4 cal. Da dieser Wert ein wenig schwankt — für Bor, Kohlenstoff, Silicium und Beryllium, die mit kleinem Atomgewicht einen hohen Schmelzpunkt vereinigen, gilt das Gesetz nicht in dieser einfachen Gestalt —, so erhält man nur einen annähernden Wert für das Atomgewicht, der aber genügt, um danach die Anzahl der genau bestimmbaren Äquivalentmengen und damit das genaue Atomgewicht festzustellen. Spez. Wärme.

So ergibt sich als Atomgewicht von Quecksilber 6,4 : 0,032 = 200, also sogar der genaue Wert, für Schwefel 6,4 : 0,178 = 36 (anstatt 32), welcher ungenaue Wert aber immerhin die eindeutige Entscheidung zwischen dem einfachen, doppelten oder dreifachen Äquivalentgewicht 16 gestattet.

Aus seiner Bestimmung ergibt sich, daß das Atomgewicht eines Elements unabhängig von seinem Molekulargewicht ist. So erhält man durch Verdoppelung der Dampfdichte des Chlors sein Molekulargewicht zu rund 71, so daß eine Molekel aus 2 Atomen besteht, weil das Atomgewicht = 35,5 ist, ebenso verhält sich das Sauerstoffmolekül (= 32)

Digitized by Google

und viele andere Elemente. Dagegen ergibt die doppelte Dampfdichte des Quecksilbers als relatives Molekulargewicht des dampfförmigen Elements 200, denselben Wert, den die Atomgewichtsbestimmung ergibt, so daß die Quecksilbermolekel des Dampfes nur ein Atom enthält. Dasselbe ist der Fall bei Zink, Kadmium und anderen Metallen. Die Verdoppelung der Dampfdichte des Schwefels ergibt ein Molekulargewicht (220), das etwa siebenmal größer ist als das genau bestimmte Atomgewicht (32), so daß der Schwefeldampf siebenatomige Molekeln enthält, der des Phosphors und Arsens vieratomige Molekeln usw.

14. Die Valenz oder Wertigkeit der Elemente.

Die Anzahl von Äquivalenten, welche ein Atom bilden, zeigt, mit wieviel Wasserstoffatomen oder äquivalenten Atomen sich ein Atom des fraglichen Elements zu verbinden vermag. Man bezeichnet daher diese Zahl als die Valenz oder Wertigkeit des Elements, so daß Wasserstoff und äquivalente Elemente, wie Chlor, einwertig, Sauerstoff und Schwefel zweiwertig, Stickstoff und Phosphor drei-, Kohlenstoff und Silicium vier- und andere noch mehrwertig sind.

Außer dieser häufigsten und deshalb charakteristischen Valenz eines Elements können auch niedere oder noch höhere Wertigkeiten sich zugleich an einem Elemente betätigen, je nach dem andern Element, mit dem es sich verbindet, so daß also die Valenz keine konstante Eigenschaft eines Elements ist. Einige Elemente nur zeigen im allgemeinen, also in ihren Verbindungen mit den meisten Elementen, konstante Wertigkeit und dienen deshalb als Standard-Vergleichswerte zur Feststellung der wechselnden Wertigkeit der andern Elemente. Dazu gehört der einwertige Wasserstoff, der zweiwertige Sauerstoff, das dreiwertige Aluminium und Bor, das vierwertige Silicium und der vierwertige Kohlenstoff. Dagegen ist der Schwefel im Schwefelwasserstoff zweiwertig, weil er sich darin mit zwei einwertigen Wasserstoffatomen verbindet. In dem Schwefligsäure-Anhydrid aber ist er vierwertig, weil er mit zwei zweiwertigen Sauerstoffatomen vereinigt ist. Allgemein heißt ein Element ein-, zwei-, drei-, vier- oder mehrwertig oder -valentig, wenn es eine gleiche Anzahl einwertiger oder die halbe Anzahl zweiwertiger, den dritten Teil dreiwertiger, den vierten Teil vierwertiger Elemente zu binden vermag.

Auch mit ein und demselben Element kann die Verbindung in verschiedenen Verhältnissen geschehen, wie denn der Schwefel im Schwefelsäure-Anhydrid sechswertig ist, weil er mit drei zweiwertigen Sauerstoffatomen verknüpft ist. Das Eisenatom kann (8) zweiwertig sein, z. B. im Eisenoxydul, in dem es ein zweiwertiges Sauerstoffatom bindet, und dreiwertig im Eisenoxyd, welches drei zweiwertige Sauerstoffatome,

Digitized by Google

also 6 Valenzen, auf zwei Eisenatome enthält. ImE. isenoxydoxydul, dem natürlichen Magneteisenstein, ist es teils zwei-, teils dreiwertig am Sauerstoff gebunden. Im Sublimat oder Quecksilberoxyd-Chlorid ist das Quecksilber zweiwertig an Chlor, dagegen im Calomel oder Quecksilberoxydul-Chlorid einwertig daran gebunden.

Nomenklatur der Oxyde.

Entsprechend diesen Bezeichnungen heißen allgemein bei wechselnder Valenz die Oxyde niedrigerer Valenz Oxydul, höherer Valenz Oxyd, was auch durch Anhängung eines o bzw. i an die klassische Elementbezeichnung geschehen kann, also Ferrooxyd für das niedriger wertige Oxydul, Ferrioxyd für das höher wertige Oxyd. Analog wird für einwertiges Quecksilberoxydul Merkurooxyd, für zweiwertiges Oxyd Merkurioxyd gesagt.

15. Die Symbole der Elemente und die Reaktionsgleichungen.

Man bezeichnet die verschiedenen Elemente der kurzen Anschaulichkeit wegen durch Buchstaben-Symbole, welche gewöhnlich der griechischen oder lateinischen Bezeichnung des Elements entlehnt sind: H für Wasserstoff (Hydrogenium), O für Sauerstoff (Oxygenium), S für Schwefel (Sulfur), Fe für Eisen (Ferrum), Hg für Quecksilber (Hydrargyrum) usf. Man verknüpft aber mit dem Symbol nicht nur den qualitativen Begriff des Elements, sondern begreift darunter zugleich sein Atomgewicht, weil dieses eine konstante Eigenschaft des Elements ist, so daß bei Rechnungen durch das Symbol zugleich die relative Verbindungsmenge eines Elements ausgedrückt ist. Da aber weiter die Elemente sich im Verhältnis ihrer Atomgewichte zu Element-Molekeln oder mit andern Elementen zu chemischen Verbindungen vereinigen, so bezeichnet man das Produkt der Reaktion durch Nebeneinanderstellung der Atomsymbole mit der betreffenden Anzahl von Atomen als Index, welche in Aktion tritt oder welche in der Verbindung enthalten ist. Die Zahl 1 wird hierbei nicht geschrieben. So ist das Symbol für die Sauerstoffmolekel O_2, für die Quecksilbermolekel in Dampfform Hg, für Salzsäure HCl, Wasser H_2O, Schwefligsäure-Anhydrid SO_2, Schwefelsäure-Anhydrid SO_3, Schwefelwasserstoff H_2S, Sublimat $HgCl_2$. Das Symbol der Verbindung bezeichnet daher nicht nur qualitativ ihre Zusammensetzung, sondern auch die quantitative, da ihr Molekulargewicht gleich der Summe der mit dem Index vervielfachten Atomgewichte der Komponenten ist, und der prozentige Anteil jedes Elements aus dem Molekulargewicht und der Anzahl Atomgewichte dieses Elements im Molekül sich ergibt, also im Symbol oder der Formel der Verbindung enthalten ist.

Verbindungsformeln.

Die Formel für Wasser H_2O bedeutet demnach, daß dieser Substanz das Molekulargewicht $2 \cdot 1 + 16 = 18$ zukommt, daß darin von je

Digitized by Google

2 Teilen Wasserstoff 16 Teile Sauerstoff gebunden werden, so daß das Wasser aus 11 Proz. H und 89 Proz. O besteht. Durch diese Bezeichnungsweise erhalten die bisher gebrauchten Gleichungen für die chemischen Vorgänge eine viel größere Prägnanz und Übersicht und für den Eingeweihten quantitativen Inhalt:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

2 T. Wasserstoff + 71 T. Chlor = 2 × 36,5 T. Salzsäure

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

2 × 2 T. Wasserstoff + 32 T. Sauerstoff = 2 × 18 T. Wasser

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

2 × 64 T. Schwefligsäure-Anhydrid + 32 T. Sauerstoff = 2 × 80 T. Schwefelsäure-Anhydrid

$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2$$

80 T. Schwefelsäure-Anhydrid + 18 T. Wasser = 98 T. Schwefelsäure.

Ist das Molekulargewicht einer Verbindung in dem reagierenden Zustande nicht bekannt, so schreibt man die einfachste Molekulargröße, was man auch sonst der Einfachheit wegen oft tut:

$$Fe + S = FeS$$

56 T. Eisen + 32 T. Schwefel = 88 T. Schwefeleisen

$$2FeO + O = Fe_2O_3$$

2 × 72 T. Eisenoxydul + 16 T. Sauerstoff = 160 T. Eisenoxyd

$$FeO + Fe_2O_3 = Fe_3O_4$$ (Magneteisenstein)

$Na^I + Cl^I = NaCl$ (Kochsalz); $Mg^{II} + 2Cl = MgCl_2$ (Magnesiumchlorid); $Al^{III} + 3Cl = AlCl_3$ (Aluminiumchlorid); $Si^{IV} + 4Cl = SiCl_4$ (Siliciumchlorid); $Mg^{II} + O^{II} = MgO$ (Magnesia); $Al^{III} + N^{III} = AlN$ (Aluminiumnitrid); $2Al^{III} + 3O^{II} = Al_2O_3$ (Aluminiumoxyd oder Tonerde); $Si^{IV} + C^{IV} = SiC$ (Siliciumcarbid, genannt Carborundum).

16. Tabelle der Elemente mit ihrem Atomgewicht und der Wertigkeit.

In der folgenden Tabelle sind die bisher genügend bekannten 82 Elemente mit ihrem Symbol nnd dem Atomgewicht, das dadurch versinnbildlicht wird, in alphabetischer Folge aufgeführt. Die römische Zahl bedeutet die meist beobachteten Wertigkeiten des Elements.

Ag^I Silber	107,88	Be^{II} Beryllium	9,1
Al^{III} Aluminium	27,1	Bi^{III} Wismut	208,0
Ar^0 Argon	39,88	Br^I Brom	79,92
$As^{III, V}$ Arsen	74,96	C^{IV} Kohlenstoff	12,00
$Au^{I, III}$ Gold	197,2	Ca^{II} Calcium	40,07
B^{III} Bor	11,0	Cd^{II} Cadmium	112,4
Ba^{II} Baryum	137,37	$Ce^{III, IV}$ Cerium	140,25

Digitized by Google

$Cl^{I, III, V, VII}$	Chlor	35,46	
$Co^{II, III}$	Kobalt	58,97	
Cp^{III}	Cassiopeium	174,0	
$Cr^{II, III, VI}$	Chrom	52,0	
Cs^{I}	Caesium	132,81	
$Cu^{I, II}$	Kupfer	63,57	
Dy^{III}	Dysprosium	162,5	
Er^{III}	Erbium	167,7	
Eu^{III}	Europium	152,0	
F^{I}	Fluor	19,0	
$Fe^{II, III}$	Eisen	55,84	
Ga^{III}	Gallium	69,9	
Gd^{III}	Gadolinium	157,3	
Ge^{IV}	Germanium	72,5	
H^{I}	Wasserstoff	1,008	
He^{0}	Helium	3,99	
$Hg^{I, II}$	Quecksilber	200,6	
$In^{II, III}$	Indium	114,8	
Ir^{I-IV}	Iridium	193,1	
$J^{I, V, VII}$	Jod	126,92	
K^{I}	Kalium	39,10	
Kr^{0}	Krypton	82,9	
La^{III}	Lanthan	139,0	
Li^{I}	Lithium	6,94	
Mg^{II}	Magnesium	24,32	
Mn^{II-VII}	Mangan	54,93	
Mo^{II-VI}	Molybdän	96,0	
N^{II-V}	Stickstoff	14,01	
Na^{I}	Natrium	23,00	
$Nb^{III, V}$	Niob	93,5	
Nd^{III}	Neodym	144,3	
Ne^{0}	Neon	20,2	
Ni^{II}	Nickel	58,68	
$Nt^{?}$	Niton	222	
O^{II}	**Sauerstoff**	**16,000**	
$Os^{IV, VI, VIII}$	Osmium	190,9	
$P^{III, V}$	Phosphor	31,04	
$Pb^{II, IV}$	Blei	207,10	
Pd^{II-IV}	Palladium	106,7	
Pr^{III}	Praseodym	140,6	
Pt^{I-IV}	Platin	195,2	
Ra^{II}	Radium	226,4	
Rb^{I}	Rubidium	85,45	
Rh^{III}	Rhodium	102,9	
$Ru^{IV, VIII}$	Ruthenium	101,7	
$S^{II, IV, VI}$	Schwefel	32,07	
Sa^{III}	Samarium	150,4	
$Sb^{III, V}$	Antimon	120,2	
Sc^{III}	Scandium	44,1	
$Se^{II, IV, VI}$	Selen	79,2	
Si^{IV}	Silicium	28,3	
$Sn^{II, IV}$	Zinn	119,0	
Sr^{II}	Strontium	87,63	
$Ta^{III, V}$	Tantal	181,5	
Tb^{III}	Terbium	159,2	
$Te^{II, IV, VI}$	Tellur	127,5	
Th^{IV}	Thor	232,4	
$Ti^{III, IV}$	Titan	48,1	
$Tl^{I, III}$	Thallium	204,0	
Tu^{III}	Thulium	168,5	
$U^{IV, VI}$	Uran	238,5	
$V^{III, V}$	Vanadium	51,0	
$W^{IV, VI}$	Wolfram	184,0	
X^{0}	Xenon	130,2	
Y^{III}	Yttrium	89,0	
Yb^{III}	Ytterbium	172,0	
Zn^{II}	Zink	65,37	
Zr^{IV}	Zirkon	90,6	

17. Die Häufigkeit der Elemente auf der Erde.

Am Aufbau der Erdrinde, einschließlich Weltmeer und Atmosphäre, sind nach einer Schätzung F. W. Clarkes wesentlich nur 9 Elemente beteiligt, sämtlich mit kleinem Atomgewicht. Sie machen fast 99 Proz. des Gewichts der Erdrinde aus, nämlich:

1. Mit 50 Proz. der Sauerstoff, der ungefähr $^1/_5$ der Atmosphäre bildet, dessen Gewichtsanteil am Wasser vor allem etwa 89 Proz. beträgt, und der weiter an allen Oxyden beteiligt ist.

Digitized by Google

2. Mit 26 Proz. das Silicium, dessen Sauerstoffverbindung, die Kieselsäure SiO_2, kristallisiert als Sandstein, Quarz und Bergkristall, auch als amorpher Feuerstein, in der Natur als solche oder als chemische Verbindung in zusammengesetzten Mineralien, wie dem Ton, den Zeolithen, dem Feldspat und Glimmer, vorkommt. Diese letzteren beiden setzen mit Quarz den Granit, den Gneis und andere Gesteine zusammen.
3. Sodann folgt mit 7,5 Proz. das Aluminium, dessen Oxyd, die Tonerde, mit dem Siliciumoxyd, der Kieselsäure, den Ton bildet.
4. Mit 4,1 Proz. das Eisen, das selten als Metall, häufig dagegen mit Sauerstoff als Oxyd Fe_2O_3 in Form von Roteisenstein, auch als Brauneisenstein, Magneteisenstein Fe_3O_4, oder mit Schwefel als Pyrit FeS_2 und im Kupferkies $FeCuS_2$, auch als Carbonat $FeCO_3$ usw. vorkommt und in allen Gesteinen akzessorisch vertreten ist.
5. Mit 3,2 Proz. das Calcium, das in Verbindung mit Kohlensäure als Calciumcarbonat $CaCO_3$ ganze Gebirgszüge bildet unter dem Namen Kreide, Kalkstein, Marmor, und das als wasserhaltiges schwefelsaures Salz $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ den verbreiteten Gips darstellt.
6. Mit 2,33 Proz. das Natrium, das im Natronfeldspat, im Natronglimmer, den Zeolithen u. a. Mineralien als integrierender Bestandteil am Gesteinsaufbau mitwirkt, vor allem aber mit Chlor das Natriumchlorid NaCl, d. i. das Kochsalz, bildet, das am Ozean mit 3 bis 3,5 Gewichtsprozent beteiligt ist und außerdem in gewaltigen Ablagerungen in fester Form als Steinsalz vorkommt.
7. Mit 2,28 Proz. das Kalium, das wesentlich neben Aluminiumsilikat (Ton) und Kieselsäure im Feldspat und Glimmer gesteinsbildend wirkt. Seltener als das Natrium findet es sich in Verbindung mit Chlor als Chlorkalium KCl.
8. Mit 2,24 Proz. das Magnesium, das als Carbonat $MgCO_3$ den Magnesit, mit Kalk zusammen als Doppelsalz $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, Dolomit, Gebirge bildet,
9. Mit kaum 1 Proz. wegen seines geringen Atomgewichts folgt der Wasserstoff, trotz seines Anteils von 11 Proz. am Wasser.

An zehnter Stelle steht Titan und erst an elfter der Kohlenstoff mit weniger als 0,2 Proz., und hinter ihm noch folgen Chlor, Phosphor, Schwefel und Stickstoff (mit 0,03 Proz., obwohl er zu $^4/_5$ an der Atmosphäre beteiligt ist) und mit noch weniger die andern Elemente. Aber alle zusammen einschließlich Kohlenstoff machen, soweit sich schätzen läßt, nur wenig über 1 Proz. des Gewichts der Erdrinde aus.

Digitized by Google

18. Organische Chemie.

Obwohl der Kohlenstoff seiner Menge nach neben den andern Elementen nur wenig ins Gewicht fällt, so zählt er doch zu den wichtigsten Elementen als Träger alles Lebens, pflanzlichen und tierischen, als Vermittler der Sonnenenergie über den Pflanzenaufbau hinweg, und dadurch zugleich als wesentlichste Energiequelle für physiologische und technische Prozesse. Es zeichnet sich der Kohlenstoff selbst, besonders aber in vielen seiner Verbindungen, vor den meisten Elementen durch die Trägheit im Umsatz mit andern Stoffen aus. Zum Teil liegt dies an der geringen Löslichkeit in Wasser, in welchem die Verbindungen der übrigen Elemente im allgemeinen sich ungleich besser lösen. Durch Lösung aber werden die Reaktionen sehr begünstigt, weil durch sie den reagierenden Teilchen die größere Möglichkeit gewährt ist, frei beweglich sich zu berühren; denn die chemische Wirkungssphäre geht kaum über molekulare Dimensionen hinaus. Doch selbst in flüssigem oder gelöstem Zustande ist die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffverbindungen oft gering.

Dank der hierdurch bedingten Beständigkeit der Verbindungen und durch die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich in den Verbindungen als Ketten oder Ringe zu größeren Molekülkomplexen zusammenzuschließen (65 ff), betrug die Zahl der bekannten chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs, obwohl an ihrem Aufbau fast nur noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff beteiligt sind, im Jahre 1913 schon 150000 und ist in letzter Zeit um etwa 9000 jährlich gewachsen. Man hat daher von der Chemie der übrigen Elemente, die man als anorganische bezeichnet, eine eigene Chemie der Kohlenstoffverbindungen als organische Chemie abgetrennt, weil insbesondere die Baustoffe der organisierten Lebewesen zu den Kohlenstoffverbindungen zählen, die aber übrigens ebenso wie alle anderen Verbindungen der chemischen Darstellung im Laboratorium, der Synthese, zugänglich sind. Streng läßt sich solche Trennung zwar nicht durchführen, der Kohlenstoff selbst, die Kohlensäure, das Kohlenoxyd, seine Schwefelverbindung, der Schwefelkohlenstoff, und einige andere sind wegen ihres Vorkommens und ihrer Zusammengehörigkeit mit ähnlichen anorganischen Verbindungen im folgenden den anorganischen Stoffen zugezählt.

19. Lösungen und elektrolytische Dissoziation.

Wird die feine Verteilung der Bestandteile in einem Stoffgemenge besonders groß, so fällt für den im allgemeinen nur verschwindend kleinen Betrag der Oberflächenenergie der Zuwachs an Oberfläche ins Gewicht, und damit ändern sich also mehr oder weniger die sonst unveränderten physikalischen Eigenschaften der Einzelstoffe auch im Gemenge. Dies

Digitized by Google

Kolloide Lösungen.

ist besonders zutreffend für die kolloiden Lösungen oder Sole, welche ungewöhnlich feine Suspensionen der Stoffe in einem Lösungsmittel darstellen. Ein durchsichtiges klares Sol von rotem Gold oder braunem Platin kann man beispielsweise herstellen durch Zerstäuben von Metall zwischen den Elektroden des Lichtbogens unter Wasser (Bredig). Ihre auffallende Farbenverschiedenheit von kompaktem Metall ist nur durch die Verteilung bewirkt (20). Weiß man doch, daß schon durch starkes Verreiben im Mörser die braunviolette Malerfarbe „Caput mortuum" zu rotgelbem Eisenoxyd wird, rotes Quecksilberoxyd sich beim Verreiben in gelbes verwandelt.

Ein Schritt weiter in der Verteilung führt zu den homogenen wahren Lösungen. Auch in ihnen liegt nur eine sehr weitgehende Verteilung eines Stoffes im Lösungsmittel vor, es ist in letzter Linie ebenfalls noch ein inhomogenes System, wie man daran erkennen kann, daß sich z. B. aus einer ungesättigten Glaubersalz-Lösung durch sehr starke Zentrifugalwirkung ein großer Teil des Salzes als feste kristallisierte Substanz ausschleudern läßt. Der Unterschied im spez. Gewicht des gelösten Stoffes im Vergleich zum Lösungsmittel kann sich also auch in der anscheinend homogenen Lösung betätigen. Durch diese besonders weitgehende Verteilung aber, oft allerdings auch zugleich durch eine Anlagerung von Lösungsmittel, werden die physikalischen Eigenschaften der gelösten Stoffe sehr stark verändert, wie die Farbe, das spez. Gewicht, der Dampfdruck usw. zeigen. Sie unterscheiden sich von einer chemischen Verbindung mit dem Lösungsmittel dann nur noch durch den Mangel eines konstanten stöchiometrischen Gewichtsverhältnisses zwischen den reagierenden Atomen oder besser den Molekeln beider Stoffe nach Daltons Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. So vereinigt sich von wasserfreiem Natriumsulfat Na_2SO_4 ein Molekulargewicht in Grammen (1 Mol = 142 g) mit 10 Mol Wasser (d. s. $10 \cdot 18 = 180$ g) zu homogenen monoklinen Kristallen einer chemischen Verbindung, dem Glaubersalz, und ebenso mit 7 Mol Wasser (d. s. 126 g) zu homogenen Kristallen eines andern Stoffes, nicht aber z. B. mit 8 oder 9 Mol (d. s. 144 bzw. 162 g) oder gar einem beliebigen andern Wert zwischen 0 und 180 g, während eine Lösung innerhalb der Sättigungsgrenze in allen Verhältnissen ein homogenes System bildet.

Die größere Reaktionsfähigkeit vieler Stoffe in wäßriger Lösung findet ihre Erklärung besonders in einer glücklichen Hypothese von ihrer elektrolytischen Dissoziation (Arrhenius 1887). Danach sind in diesen Lösungen, welche den elektrischen Strom leiten, die gelösten Stoffe in elektrisch (positiv und negativ) geladene „Ionen" dissoziiert. Die positiv elektrischen Ionen, die beim Durchgang des Stromes, bei der Elektrolyse, nach der negativen Elektrode, der Kathode

Ionen.

Digitized by Google

wandern, nennt man Kationen. Die nach der positiven Elektrode, der Anode, wandernden negativ geladenen Spaltstücke sind die Anionen. Das Wasser ist als Lösungsmittel durch seine große Dielektrizitäts-Konstante — es leitet in völlig reinem Zustande den elektrischen Strom so gut wie nicht — besonders befähigt für diese elektrolytische Dissoziation der gelösten Stoffe in entgegengesetzt geladene Ionen. So dissoziiert z. B. die Salzsäure in wäßriger Lösung in Wasserstoff-Kation und Chlor-Anion, geschrieben H^+ und Cl^- oder $H^{\cdot}$ und Cl', die durch die elektrische Ladung in ihren Eigenschaften von den Atomen H und Cl der beiden Gase verschieden sind, und erst bei der Neutralisation ihrer Ladung an den Elektroden in die gasförmigen Elemente Wasserstoff und Chlor übergehen, wobei sich je zwei Atome bei ihrem Entstehen zu einer Molekel des Gases vereinigen. Die Reaktionen der Salzsäure in wäßriger Lösung sind daher die Reaktionen ihrer beiden Ionen. Kalilauge KOH ist dissoziiert in Kalium-Kation und Hydroxyl-Anion, geschrieben K^+ und OH^- oder $K^{\cdot}$ und OH', und auch ihre Reaktionen in wäßriger Lösung sind die ihrer beiden Ionen. Es ist begreiflich, daß die vorhandenen Spaltstücke der in Wasser gelösten Stromleiter oder Elektrolyte schneller reagieren als die ungespaltenen Molekeln, weil diese bei der Reaktion erst gespalten werden müssen. Elektrolyte.

Der tiefgreifende Unterschied zwischen den beständigern, meist nicht elektrolytisch dissoziierbaren organischen Stoffen und den in Lösung reaktionsfähigeren, weil im allgemeinen elektrolytisch dissoziierbaren anorganischen Substanzen hat die Arbeitsmethoden dieser zwei Gebiete der Chemie grundverschieden gestaltet und ihre Bearbeiter gleichsam spezialisiert. Die Art der Atombindung der Elemente durch ihre Valenzen, die chemische Struktur der Stoffe, gilt als das Charakteristische der organischen Verbindungen. Sie läßt sich eben durch ihre Stoffbeständigkeit gut erforschen und ändert sich gemeinhin nur bei lebhaften chemischen Eingriffen, welche die Atome oder Atomgruppen der Verbindungen umlagern, abspalten oder an andere anlagern, und so Gelegenheit geben zu der großen Variation in der Anordnung der genannten wenigen Elemente durch die Atomzahl und die Verschiedenheit ihrer Bindung. Die anorganischen Stoffe mit meist großer Reaktionsfähigkeit in wäßriger Lösung sind dagegen charakterisiert durch die damit verknüpfte schnelle Änderung des Energieinhaltes und damit ihrer physikalischen Eigenschaften. Wesentlich physikalische Methoden sind es daher auch, die zur Charakteristik von Eigenschaften und Energieinhalt der anorganischen Stoffe dienen, und die große Zahl der verschiedenen Elemente macht die Variabilität der chemischen Methoden zur Darstellung und Umwandlung der Strukturchemie.

Digitized by Google

Verbindungen fast unbegrenzt, individuell gleichsam für jeden einzelnen Stoff. Die Erkenntnis und Änderung des Molekularbaus (Strukturchemie) ist neben der Erforschung der analytischen Zusammensetzung dagegen die weitere und Hauptaufgabe der organischen Chemie, und die chemischen Methoden zur Stoffdarstellung und Umwandlung sind durch die geringe Zahl von Komponenten in den Verbindungen beschränkt, mehr typischer Natur.

20. Die Kolloide.

Lösung und Suspension.

Ein Mittelding zwischen der wahren Lösung, dem Gemenge im allerweitesten Sinne, und dem sinnfälligen Gemisch der Suspension ist der Kolloidzustand der Stoffe. In diesem sind im allgemeinen die „gelösten" Teilchen größer als bei den Lösungen, aber kleiner als bei Suspensionen, selbst im besten Mikroskop als solche nicht sichtbar, wie auch bei den Lösungen. Wohl sind die Teilchen aber deutlich erkennbar, und zwar in der Komplementärfarbe, durch starke Seitenbeleuchtung (Tyndall-Phänomen) und gleichzeitige Vergrößerung im Ultramikroskop. Bei diesem Mikroskop macht der an den Kolloidteilchen oftmals reflektierte und abgebeugte Anteil eines beleuchtenden Lichtbündels diese Teilchen auf dunklem Grunde als gleichartige Lichtscheibchen verschiedener Helligkeit sichtbar, allerdings ohne ein Bild von ihrer Gestalt und Größe zu geben. Die Übergänge von den mikroskopisch noch eben wahrnehmbaren Suspensionen zu den wahren Lösungen mit unsichtbaren Teilchen, die man als Amikronen bezeichnet, bilden die Submikronen der völlig klar durchsichtigen kolloiden oder Pseudolösungen. Ihre abweichende Eigenschaft im Vergleich zu den wahren Lösungen ist bei manchen Stoffen bedingt durch ihr besonders hohes Molekulargewicht, bei anderen Kolloiden im Vergleich zu Suspensionen durch ihre besonders feine Verteilung, da der Durchmesser ihrer Teilchen oft weniger als $^1/_{1000}$ mm $= 1\ \mu$ (Mikron) beträgt. Die erwähnten kolloiden Metallösungen, die z. B. durch Verstäubung der Metalle im Lichtbogen oder durch ultraviolettes Licht entstehen, wie rotes und braunes Platin, blaues und rotes Gold, auch Metallsulfide, wie das gelbe Schwefelarsen und braune Schwefelnickel, gehören zu diesen letzteren, den Suspensions-Kolloiden; Gelatine, Leim (colla), Eiweiß, kolloide Kieselsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure zählen zu jenen ersteren mit hohem Molekulargewicht, den Emulsions-Kolloiden.

Ultramikroskop.

Amikronen und Submikronen.

Suspensions- und Emulsions-Dispersoide.

Die Hauptdarstellung von Kolloiden oder Pseudolösungen beruht auf der wichtigsten Eigenschaft der Kolloide, die auch zur Entdeckung dieser besonderen Körperklasse führte (Graham 1862), näm-

Dialyse.

Digitized by Google

lich infolge der geringen Beweglichkeit ihrer größeren Teilchen durch eine poröse Membran aus anderen Kolloidstoffen, wie Pergamentpapier, Kautschuk z. B., unvergleichlich langsamer in eine Außenflüssigkeit zu diffundieren wie die anderen Stoffe, die als Kristalloide bezeichnet werden. So heißen sie, weil sie in festem Zustande viel leichter kristallisiert zu erhalten sind, als jene, die aus den Kolloidlösungen meist amorph sich abscheiden. Mit dieser geringen Diffusionsfähigkeit hängt auch die abnorm geringe Gefrierpunktserniedrigung zusammen, die ein Lösungsmittel durch Kolloide erfährt, und aus welcher ihr großes Molekulargewicht gefolgert wurde (s. S. 43). Als Dialyse bezeichnet man diesen Diffusionsvorgang zur Trennung der zwei Stoffklassen so verschiedenen Zustandes.

Die Fähigkeit, eine Pseudolösung zu bilden, erhalten die Kolloide nach einer Hypothese durch die reibungselektrische Ladung, die sie in einem Dielektrikum, z. B. Wasser oder Alkohol, aufnehmen, das sich dabei dann selbst und zwar meist positiv auflädt, und die sich dadurch offenbart, daß die Teilchen ähnlich den Ionen gelöster Elektrolyte mit einem durch die Lösung fließenden elektrischen Strom wandern und an der Elektrode, eben meist der Anode, entladen werden, d. h. „ausflocken". Dieser als Kataphorese oder Elektro-Endosmose bezeichnete Vorgang ist zur elektrischen Entwässerung kolloiden Torfs und anderer Materialien auch technisch wertvoll geworden. Kataphorese.

In Lösung bezeichnet man die Kolloide als Sole, z. B. Hydrosol und Alkosol je nach dem Dispersionsmittel (Wasser, Alkohol), und als Gele (Hydrogel, Alkogel usw.) nach der Ausflockung, also im festen Zustand. Die Flockung kann auch bewirkt werden durch Vergrößerung der Leitfähigkeit des Dispersionsmittels, sei es durch Erhitzen, sei es durch seine Überführung in den festen Zustand, das Gefrierenlassen, und durch erneutes Schmelzen des Lösungsmittels. Das so ausgeflockte Gel der Suspensionskolloide läßt sich meist nicht ohne weiteres wieder in das Sol überführen, es ist irreversibel; die hydrophilen oder Emulsionskolloide dagegen sind reversibel. Doch läßt sich auch hier die Grenze zwischen beiden Kolloidklassen keineswegs scharf ziehen. So kann man das ausgeflockte kolloide Wolframmetall, ein Suspensionskolloid, durch abwechselndes „Anätzen" mit Lauge und Säure leicht in das Sol zurückverwandeln, was früher zur Herstellung einer Paste für den Wolframfaden in den elektrischen Metallfadenlampen Verwendung fand. Sol und Gel.

Ausgeflockt werden die Sole auch durch die entgegengesetzte Ladung der Ionen von Elektrolyten, z. B. von Salzen, die dabei adsorbiert werden und mit ausfallen. Spuren genügen oft dazu, während ein Überschuß zuweilen wieder zur Solbildung führt, doch sind die hier

Digitized by Google

herrschenden Gesetzmäßigkeiten sehr kompliziert und noch nicht geklärt. In reinstem elektrolytfreien Wasser entstehen daher Pseudolösungen am leichtesten, was der Chemiker beim Auswaschen von Niederschlägen mit destilliertem Wasser häufig beobachtet. Auch entgegengesetzt geladene Sole vermögen einander in das Gel überzuführen, indem sie gemeinsam ausflocken als Kolloidverbindung beider, und auch hier bedingt ein Überschuß zuweilen wieder die gegenteilige Solbildung eines Gels. Die Ausflockung eines Sols z. B. durch Elektrolyte wird dadurch oft verhindert, durch solche „Schutzkolloide" die Solbildung sogar mancher als Kristalloide ausgezeichneter Salze ermöglicht, z. B. die eines Alkosols von Kochsalz bei Gegenwart von Eiweißstoffen, und ferner vieler Metallhydrosole, wie von Gold, Silber, Platin, durch Reduktion der Salze dieser Metalle in einer Gelatinelösung.

Kolloidverbindung.

Feste Lösung.

Die ausgeflockten Gele enthalten noch viel von dem Dispersionsmittel homogen gebunden wie eine chemische Verbindung, aber nicht in stöchiometrischem sprungweise sich änderndem Verhältnis, sondern kontinuierlich in Menge und Eigenschaften sich ändernd. So geben die aus Wasser geflockten Hydrogele von Tonerde, Eisenoxydhydrat, Kieselsäure usw. ganz allmählich ihr Wasser ab mit kontinuierlich nicht sprungweise verminderter Dampfspannung, die schließlich außerordentlich gering wird, so daß erst bei mehr als 500° die letzten Reste in kürzerer Zeit zu entfernen sind. Mit dem Wasserverlust, der freiwillig und selbst unter Wasser vor sich geht, vermindert sich kontinuierlich die Reaktionsfähigkeit der Kolloide mit anderen Stoffen, sie „altern". Man bezeichnet diese Art von Vereinigung mit dem Lösungsmittel als Adsorptionsverbindung, um ihr von chemischen Verbindungen abweichendes Verhalten zu charakterisieren. Viele amorphe Substanzen, kristallisierte Stoffe weniger oft, verhalten sich so, wie sonst nur Lösungen dies tun, und man faßt diese festen Systeme daher wie die Kolloidverbindungen von Gelen in wechselndem Verhältnis auch als sogen. feste Lösungen auf. In der Tat werden die hydrophilen Hydrosole beim Eindampfen zu Gallerten, die, wie die Gläser, erstarrten Lösungen gleichen.

Die Chemie der Kolloide oder dispersen Systeme ist erst in jüngster Zeit ausgebaut und, da die organischen Stoffe in der Tier- und Pflanzenwelt sich fast nur im Kolloidzustande befinden, von größter Bedeutung. Das Färben von Stoffen, das Gerben von Leder, die Verarbeitung von Kautschuk, das Waschen mit Seife, die Reinigung von Abwässern durch Filtration, und viele andere Zweige der chemischen Technik von Rohprodukten und Kunsterzeugnissen haben Kenntnis der Kolloidchemie zur Voraussetzung für jeden Fortschritt.

Digitized by Google

21. Das periodische System der Elemente.

Ordnet man die Elemente nach dem Atomgewicht in 9 horizontalen Reihen oder Perioden, so bilden sie das periodische System der Elemente von Lothar Meyer (1868) und Mendelejeff (1869). Aus den dadurch entstehenden vertikalen 9 Gruppen geht dann zugleich ihre Zusammengehörigkeit nach den physikalischen oder Zustands-Eigenschaften und den chemischen oder Verwandtschafts-Eigenschaften hervor.

Gruppe:	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Reihe		H								
1	He	Li	Be	B	C	N	O	F		1. kleine Periode
2	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		2. kleine Periode
3	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	
4		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		1. große Periode
5	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru Rh Pd	
6		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J		2. große Periode
7	Xe	Cs	Ba	La usw.*	Ce	Ta	W		Os Ir Pt	
8		Au	Hg	Tl	Pb	Bi				3. große Periode
9	Nt		Ra		Th		U			unvollst. 4. Periode

* Elemente der seltenen Erden: Pr Nd Sa Eu Gd Tb Dy Er Tu Yb Cp.

Die ersten beiden horizontalen Reihen mit je 8 Elementen werden als kleine Perioden bezeichnet. Die 3. Reihe bildet mit der 4., und analog die 5. mit der 6., wie auch die 7. mit der 8. Reihe je eine große Periode. Den Beschluß bildet mit der 9. Reihe eine unvollständige 4. Periode der radioaktiven Elemente, welche demnach das größte Atomgewicht haben. Der Wasserstoff mit dem kleinsten Atomgewicht steht isoliert in der obersten unbenannten Reihe für sich.

Nur in ihren ersten Gliedern zeigen die großen Perioden, also in der 3., 5. und 7. Reihe, Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Elementen der kleinen Perioden. Die homologen Elemente der 4., 6. und 8. Reihe dagegen sind zwar untereinander wieder sehr ähnlich, zeigen aber nur in ihren letzten Gliedern Gemeinsames mit den entsprechenden Elementen der kleinen Perioden, wie das ihre seitliche Verrückung in der obigen Tabelle ausdrücken soll. Den Übergang von der 3. zur 4., und ebenso von der 5. zur 6., wie von der 7. zur 8. Reihe, bilden je 3 ähnliche Elemente, die einander wieder homolog sind und daher in einer besonderen 8. Gruppe stehen. In den kleinen Perioden haben sie keine entsprechenden Homologen.

Eine regelmäßig sich steigernde Valenz (Maximalvalenz) der Ele- Periodizität der Valenz.

Digitized by Google

mente in Abhängigkeit vom Atomgewicht finden wir in den horizontalen Reihen des periodischen Systems, in dem z. B. in der 2. Reihe die Elemente Neon, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor einander folgen wie ihre steigende Maximalvalenz von 0—7. Andererseits zeigen die Elemente der vertikalen Gruppen des Systems die gleiche Valenz und allgemein ähnliche Eigenschaften und sind dadurch als zusammengehörig charakterisiert.

Das periodische System besagt demnach, daß die Eigenschaften der Elemente und ihrer analogen Verbindungen eine Funktion des Atomgewichts sind, es ist der beste Ausdruck für den Zusammenhang von physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente

Durch die starke Umrahmung auf der rechten Seite der Tabelle lassen sich die Elemente des Systems mit wesentlich sauren Eigenschaften (22) eingrenzen, welche also Säuren bilden. In den einzelnen horizontalen Reihen wächst der Grad dieser Eigenschaft mit zunehmendem Atomgewicht, während er in den Gruppen mit steigendem Atomgewicht meist abnimmt.

Stoneys Spirale.

Nach Stoney lassen sich die Elemente nach ihrem Atomgewicht auch auf einer elliptischen Spirale anordnen, deren Umfang in gleicher Entfernung voneinander durch 16 Radien geschnitten wird. Jeweils am Schnittpunkt der Radien mit der Kurve befinden sich die Elemente, so daß sie sich mit zunehmendem Atomgewicht vom Zentrum entfernen. In dieser Anordnung finden die Elemente der beiden Untergruppen des periodischen Systems, also z. B. die Alkalimetalle Natrium, Kalium neben Kupfer, Silber und Gold der ersten Gruppe, das Baryum, Strontium und Calcium neben Zink, Cadmium und Quecksilber der zweiten Gruppe, auf einem gemeinsamen Radius Platz und stützen so die Zusammengehörigkeit dieser beiden Untergruppen zu jeweils einer Familie oder Hauptgruppe, wie sie in der Anordnung der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejeff Ausdruck findet.

22. Metalle und Metalloide; Basen und Säuren.

In der Mitte der großen Perioden des Systems, der 8. Gruppe, stehen Elemente mit indifferentem Charakter und hoher Wertigkeit, während die zwei Gruppen von Elementen mit ausgeprägten Eigenschaften, nämlich der 1. und 7. Gruppe, das System flankieren (wenn man von der 0. Gruppe absieht). Es sind die basischen bzw. sauren

Positive und negative Elemente.

Elemente, auch positive und negative Elemente genannt, weil sie als Ionen positiv bzw. negativ geladen sind. So wird die linke positivste Gruppe des Systems gebildet von den Elementen Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, die rechte negativste Gruppe von den Elementen Fluor, Chlor, Brom, Jod. Dazwischen stufen sich die

Digitized by Google

Eigenschaften in den Übergangsgruppen ab. Die positiven Elemente werden von den Metallen dargestellt, die negativen heißen Metalloide.

Metalloide sind bei gewöhnlicher Temperatur teils gasförmig, wie Fluor, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff, teils flüssig, wie Brom, oder fest, wie Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, Bor. Der Aggregatzustand hängt natürlich von der Temperatur und dem Dampfdruck ab, und wie es kein bekanntes Gas mehr gibt, das nicht auch bei niedriger Temperatur als Flüssigkeit und feste Substanz zu erhalten ist, so läßt sich auch jedes feste Element zuerst verflüssigen und dann vergasen (Destillation) oder direkt vergasen (Sublimation), wenn sein Schmelzpunkt oberhalb der Verflüchtigungstemperaturen liegt. Die festen Metalloide sind hart, spröde und brüchig, sie leiten Wärme und Elektrizität schlecht. Ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind charakteristischer Natur, sie sind flüssig oder gasförmig, wie Fluorwasserstoff oder Flußsäure HF, Salzsäure HCl, Schwefelwasserstoff H_2S, Arsenwasserstoff AsH_3, Siliciumwasserstoff SiH_4 oder Methan CH_4. Ihre Sauerstoffverbindungen aber — vom Fluor existiert keine — sind saurer Natur, z. B. Schwefeltrioxyd SO_3, da sie sich mit Wasser zu Stoffen verbinden, welche in Lösung Wasserstoffion bilden, das Charakteristikum einer Säure:

$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2 \rightleftarrows SO_4'' + 2H^{\cdot}.$$

Wertigkeit der Säuren.

Entsteht hierbei eine Säure mit mehreren Wasserstoffionen im Molekül, so nennt man sie mehr-(2, 3, 4-)basisch, Salpetersäure $H^{\cdot}NO_3'$, Schwefelsäure $H_2^{\cdot\cdot}SO_4''$, Phosphorsäure $H_3^{\cdot\cdot\cdot}PO_4'''$, Kieselsäure $H_4^{\cdot\cdot\cdot\cdot}SiO_4''''$. Das Wasserstoffion der Säuren ist durch Metall austauschbar zu einem Salz.

Indikatoren.

Leicht erkannt wird eine Säure durch Farbänderungen, die sie bei vielen Pflanzen- und anderen organischen Farbstoffen bewirkt, welche man deshalb als Indikatoren bezeichnet. Der blaue Lackmusfarbstoff wird beispielsweise rot, ein anderer in nicht saurer Lösung roter Farbstoff, Phenolphtaleïn, wird farblos, ein gelber, Methylorange, wird wiederum rot durch Säure u. a. m.

Metalle haben ein charakteristisches Aussehen und den Glanz, der durch ihren Namen typisch ist. Außer dem Quecksilber sind sie bei gewöhnlicher Temperatur fest, meist geschmeidig und zäh, undurchsichtig, kristallisieren regulär oder doch in Formen, die dem regulären System nahestehen, und leiten Wärme und Elektrizität gut. Sie bilden mit Wasserstoff keine oder nicht gerade charakteristische Verbindungen festen Aggregatzustands, z. B. Calciumwasserstoff CaH_2, oder eine feste Lösung wie Palladiumwasserstoff Pd_x/Hy, und man ist daher mehr geneigt, den Wasserstoff als ein gasförmiges Metall, denn als Metalloid zu betrachten.

Legierungen und Amalgame.

Auch miteinander vereinigen sich die Metalle wie mit Wasserstoff

Digitized by Google

in kontinuierlich sich ändernden Mengen, oft unter gegenseitiger Erniedrigung ihres Schmelzpunktes zu Legierungen. Die Legierungen mit Quecksilber heißen Amalgame, durch Verunstaltung des griechischen Wortes „Malagma" entstanden, so das von Zahnärzten als Zahnfüllung gebrauchte Kupferamalgam, das allmählich durch Bildung einer chemischen Verbindung beider Metalle erhärtet. Oft vereinigen sich die Metalle in allen Verhältnissen, wie Kupfer oder Gold und Silber, oft nur beschränkt, wie Zink und Blei, analog unbeschränkter Löslichkeit von Wasser und Alkohol in einander, beschränkter Löslichkeit von Wasser und Äther. Die große elektrische Leitfähigkeit der Metalle vermindert sich, anders als die von Elektrolyten, von Kohle und manchen Oxyden, mit steigender Temperatur, und zwar sehr stark bei reinen Metallen. Der reziproke Wert der Leitfähigkeit, der Widerstand, steigt also und zwar merkwürdigerweise um etwa $^1/_{273}$ seines Wertes bei 0^0 für je 1^0 C, also etwa proportional der absoluten Temperatur (11). Im Gegensatz zu den reinen Metallen ist die Leitfähigkeit ihrer Legierungen viel geringer und hat, soweit es keine chemischen Verbindungen — Metallide — sind, nur einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten, so daß solche Legierungen als Widerstandsmetall Verwendung finden, wie Konstantan (Kupfer-Nickel) und Manganin, eine Legierung von Mangan, Aluminium und Nickel.

Metallide.

Man hat dabei allerdings zu unterscheiden, ob die Legierung, wenn keine chemische Verbindung vorliegt, in einheitlichen sog. Mischkristallen (26) erstarrt, die Komponenten also eine wirkliche feste Lösung bilden, d. i. eine kristallisierte Verbindung in kontinuierlich veränderlichem Verhältnis, oder ob sie nach dem Erstarren unverändert nebeneinander gelagert sind, wenn auch in feiner Verteilung, ähnlich den Bestandteilen eines feinkörnigen Granits. Im letzteren Falle, wie bei Kupfer-Silber, ist der Schmelzpunkt zwar erniedrigt, die anderen physikalischen Eigenschaften sind aber annähernd gleich dem Mittel der Komponenten. Bei Mischkristallen dagegen, z. B. zwischen Gold und Silber, sind die Eigenschaften, wie bei chemischen Verbindungen zumeist, sehr verändert gegen die Komponenten, besonders ihre Härte und Leitfähigkeit.

Vor allem sind die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff basisch oder laugig, da sie sich mit Wasser zu Stoffen zu verbinden vermögen, die in Lösung Hydroxylion OH' bilden, das Charakteristikum der Basen (Laugen). So gibt Calciumoxyd, der gebrannte Kalk, mit Wasser das basisch reagierende Calciumhydroxyd, den gelöschten Kalk:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2\,OH'.$$

Einteilung der Metalle.

Das OH-Anion läßt sich leicht erkennen durch eine Färbung, die jener

Digitized by Google

Farbreaktion des $H^{\cdot}$ der Säuren entgegengesetzt ist: die genannten Indikatoren verändern also durch Basen ihre Farbe wieder rückwärts, rotes Lackmus wird wieder blau, Phenolphtaleïn wird wieder rot, Methylorange gelb gefärbt. Bei der Vereinigung beider Ionen entsteht Wasser: $H^{\cdot} + OH' = H_2O$, das als Nichtleiter der Elektrizität undissoziert ist und neutral reagiert. Enthält in wäßriger Lösung das Molekül einer Base mehrere OH-Ionen, so bezeichnet man sie als 2, 3, 4- oder mehrwertig, z. B. $Na^{\cdot}OH'$, $Ba^{\cdot\cdot}(OH)_2''$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}(OH)_3'''$, $S\ddot{n}(OH)_4''''$.

Die OH-Verbindung des Natriums heißt Natronlauge NaOH, in festem Zustande Ätznatron und vulgär Seifenstein genannt, weil die gegossenen steinharten Platten zur Darstellung von Seife bei der Fett-Verseifung benutzt werden (76); Kalium bildet Kalilauge KOH, und von diesen beiden Laugen, die man als Alkalien seit alter Zeit bezeichnet, führt die ganze erste und zugleich einwertige Metall-(Haupt)gruppe des periodischen Systems den Namen Alkalimetalle. Weniger basisch oder alkalisch sind die Oxyde der folgenden 2. Gruppe zweiwertiger Metalle, noch weniger basisch die Oxyde der 3. Gruppe dreiwertiger Metalle, Aluminium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Erbium, Ytterbium, Neodym, Praseodym u. a., deren Oxyde Erden heißen, z. B. Aluminiumoxyd Al_2O_3 Tonerde. Die Oxyde der übrigen eben genannten Metalle dieser Gruppe zählen zu den sog. seltenen Erden, mit denen gemeinsam in der Natur sich Oxyde der 4. Gruppe vierwertiger Metalle finden, des Thors und Cers, die als Material der Leuchtkörper (Glühmäntel) des modernen Auerschen Gasglühlichts dienen. Die 2. (Haupt-)Gruppe, zwischen der 1. Gruppe der Alkalimetalle und der 3. der Erdmetalle, ist die der Alkalierdmetalle, welche ihrer Stellung im periodischen System gemäß zweiwertig sind, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum und Radium. Ihre Oxyde sind die ebenfalls stark basischen alkalischen Erden, zu denen das Calciumoxyd CaO, der gebrannte Kalk, zählt, der demgemäß in wäßriger Lösung die Base Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, den gelöschten Kalk, bildet. Schon in der 3. Gruppe des Systems aber steht ein Element an der Spitze, das Bor, dessen Oxyd B_2O_3 nicht mehr basisch ist, dessen Verbindung mit Wasser, BO_3H_3, vielmehr in Lösung sauer reagiert, d. h. H-Kation bildet das Charakteristikum der Säuren; und diese Abnahme positiven, Zunahme negativen Charakters in den horizontalen Reihen zeigt sich in der 4. Gruppe schon bei mehreren Elementen. Kohlenstoff und Silicium bilden als Oxyde, CO_2 und SiO_2, die Anhydride der schwachen Kohlensäure CO_3H_2 und Kieselsäure SiO_3H_2, während die Elemente in der 5., 6. und 7. Gruppe: Stickstoff, Phosphor, bzw. Schwefel und Chlor durch Bildung charakteristischer Säuren: Salpetersäure HNO_3, Phosphorsäure H_3PO_4, Schwefelsäure H_2SO_4 und Salzsäure HCl ausgezeichnet sind.

Digitized by Google

Zwischen der letzten 8. Gruppe des periodischen Systems mit hochwertigen Elementen, die in der sog. Überosmiumsäure $Os^{VIII}O_4$ und im Rutheniumtetroxyd $Ru^{VIII}O_4$ die Maximalvalenz 8 zeigt, und der ersten Gruppe der Alkalimetalle, die in der Regel und typisch einwertig sich betätigen, muß folgerichtig eine Gruppe stehen mit der Wertigkeit 0, zugleich als Übergang von den negativsten Elementen: Fluor, Chlor, Brom, Jod mit den relativen Atomgewichten 19, bzw. 35, 80, 127, zu den positivsten: Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium mit den Atomgewichten 23, bzw. 39, 85, 133. Sie ist in der Tat als O.Gruppe der inaktiven Edelgase in der Atmosphäre gefunden worden: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon mit den relativen Atomgewichten 4, bzw. 20, 40, 83, 131. Die Unstimmigkeit, daß hierbei im periodischen System das Argon mit dem Atomgewicht 40 zwischen Chlor und Kalium mit den Atomgewichten 35 und 39 zu stehen kommt, wie auch Tellur mit dem Atomgewicht 127,5 vor dem Jod mit dem Atomgewicht 126,9 steht, läßt sich dadurch erklären, daß das periodische System zur Grundlage nur eine einzige, wenn auch sehr eindeutige und wichtige Eigenschaft, das Atomgewicht hat, etwa wie das Linnésche System der Pflanzen nur die Staubgefäße berücksichtigt, während ein natürliches System möglichst der Ausdruck der Gesamteigenschaften sein sollte. Es werden daher neuerdings aus den Konstanten mehrerer Eigenschaften kombinierte Werte — neben dem Atomgewicht noch das spez. Gewicht und der Schmelzpunkt — als Grundlage eines andern natürlichen Systems der Elemente vorgeschlagen.

23. Das chemische Gleichgewicht und die Verwandtschaft der Stoffe.

Dissoziationen.

Unter der Voraussetzung feiner Verteilung, die die Geschwindigkeit von Reaktionen sehr begünstigt, oxydieren sich fast alle Metalle, selbst Silber, Platin und Palladium, freiwillig an der Luft unter Wärmeentwicklung, und durch Erwärmen wird auch dieser Vorgang, wie alle Prozesse, beschleunigt, z. B. beim Palladium nach der Gleichung $Pd + O = PdO$. Oberhalb 800° indessen geht der Prozeß beim Palladium umgekehrt vor sich, das Palladiumoxydul zersetzt sich an der Luft, es dissoziiert unter Wärmeaufnahme und Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung: $PdO = Pd + O$. Es muß daher einen Temperaturpunkt geben — er liegt bei etwa 800° —, bei welchem weder der eine noch der andere Prozeß unter atmosphärischem Druck mehr verläuft, d. h. es besteht dort ein Gleichgewicht zwischen Metall, Metalloxyd und dem Sauerstoff der Luft, das man so formuliert: $Pd + O \rightleftarrows PdO$, und wobei also weder Wärme entwickelt noch gebunden wird, ein Umsatz nicht stattfindet. Ganz analog besteht ein solches Gleichgewicht beim

Digitized by Google

Kalkbrennen zwischen dem Kalkstein, d. i. kohlensaures Calcium, ferner dem gebrannten Kalk, d. i. Calciumoxyd, und der entwickelten Kohlensäure von atmosphärischem Druck, und zwar bei 815°, nach der Gleichung: $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$. Nur oberhalb dieser Temperatur kann man daher den Prozeß der Dissoziation, das Kalkbrennen, vollständig zu Ende führen, während bei niederer, also auch bei Zimmertemperatur, der umgekehrte Vorgang der Kohlensäurebindung vollständig zu Ende verläuft. Das Calciumoxyd nimmt z. B. im Mörtel unter Erhärtung desselben die geringe Menge Kohlensäure der Luft oder der Wohnräume auf und bildet kohlensauren Kalk. Es hat also das Metalloxyd bzw. der Kalkstein bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht einen bestimmten Gasdruck — d. i. der des Sauerstoffs bzw. der Kohlensäure —, und man kann daher auch durch dauernde Erhöhung oder Verminderung dieses Druckes bei konstanter Temperatur, also durch die Änderung der Gasmenge in der Volumeneinheit, d. i. seiner Konzentration, ebenfalls den Vorgang in der Richtung der Gasbindung bzw. Gasentwicklung nach Belieben sich bis zur vollkommenen Umsetzung abspielen lassen.

Konzentration.

Die allermeisten Metalle werden von Wasserdampf oxydiert, d. h. sie nehmen Sauerstoff auf, sie rosten unter Bildung von Metalloxyd und Wasserstoff, zugleich eine technische Darstellungsmethode dieses Wasserstoffs: $Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$. Sehr viele Metalloxyde werden aber auch umgekehrt durch Wasserstoff reduziert, d. h. es wird ihnen Sauerstoff entzogen unter Bildung von Wasser und Metall, eine Methode zur Herstellung von reinen Metallen aus ihren Oxyden: $FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$. Verlaufen nun die beiden Vorgänge, wie beim Eisen, in merklichem Betrage bei gleicher Temperatur, ist der Prozeß also umkehrbar, so ist das Volumen-Verhältnis von Wasserstoff und Wasserdampf für jede Temperatur bei Eintritt von Gleichgewicht konstant, z. B. bei 1050° über Eisen etwa 1:1. Bei einer dauernden Vermehrung der Wasserdampf-Menge über dieses Verhältnis hinaus, z. B. im strömenden Wasserdampf, wird das Metall vollkommen oxydiert, bei dauernder Verminderung der Wasserdampfmenge, also relativer Vermehrung von Wasserstoff, z. B. im strömenden Wasserstoff, wird das Oxyd vollkommen reduziert. Es ist dies ein weiteres gut untersuchtes Beispiel „chemischer Massenwirkung".

Oxydation und Reduktion.

Massenwirkung.

Für alle Reaktionen, nicht nur der erwähnten fest-gasförmigen — heterogenen — Systeme, sondern auch für die homogenen flüssigen Lösungen oder festflüssigen Systeme besteht für jede Temperatur ein solcher Gleichgewichtzustand, bei dem der Umsatz aufhört; sie alle sind also prinzipiell umkehrbar. Durch richtige Wahl der Bedingungen läßt sich aber auch hier sehr oft eine Reaktion praktisch zu Ende

Umkehrbare Prozesse.

Digitized by Google

führen. Dies geschieht etwa durch die Wahl eines Lösungsmittels, in welchem der gewünschte Stoff unlöslich ist und während der Reaktion daher ausfällt, oder dadurch, daß er sich verflüchtigt, daher das Gleichgewicht in der homogenen Flüssigkeit beständig stört, und so in der gewollten Richtung den Umsatz verschiebt.

Chemische Statik.

Die Lehre des gesetzmäßigen Einflusses vom Druck bei reagierenden Gasen, sowie allgemein der Konzentration (Menge pro Volumeneinheit) der reagierenden Stoffe auf das Gleichgewicht, also auf den Umsatz, d. h. das Verhältnis der nach den zwei entgegengesetzten Richtungen reagierenden Stoffmengen, heißt chemische Statik. Danach ist das Produkt der veränderlichen Stoffkonzentrationen einer Seite der Reaktions-Gleichung, also der reagierenden Substanzen, dividiert durch die veränderliche Konzentration des entstehenden Stoffes oder mehrerer auf der anderen Seite der Gleichung für jede Temperatur konstant. Da die Konzentration fester Stoffe unveränderlich ist, so gilt für das Gleichgewicht über Metall und Metalloxyd zwischen Wasserdampf und Wasserstoff gemäß der Gleichung:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2$$

die Beziehung:

$$\frac{\text{Konzentration von } H_2O}{\text{Konzentration von } H_2} = K.$$

Dies ist der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes (Guldberg und Waage 1867), und K ist die Gleichgewichtskonstante des betreffenden Vorganges bei der zugehörigen Reaktionstemperatur, mit welcher sie natürlich veränderlich ist.

Kinetik und Thermodynamik.

Die Lehre von der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Konzentrations-Änderung, sowie durch Verteilung und andere Faktoren (s. S. 2—4) heißt chemische Dynamik oder Kinetik. Den gesetzmäßigen Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht und die Geschwindigkeit der Reaktionen lehrt die Thermodynamik.

Affinität oder Verwandtschaft.

Es ist sehr wichtig, daß sich aus dem Gleichgewichtszustande des Reaktionssystems ein Maß für die Verwandtschaft oder Affinität der reagierenden Stoffe ergibt. Denn nicht bei allen Reaktionen wird die gesamte freiwerdende Energie als Wärme entwickelt, die dann nach dem unrichtigen Prinzip der größten Wärmeentwicklung (3) als strenges Maß der Wucht oder Reaktionsenergie, der „Verwandtschaft", dienen könnte, wenn sie auch bei sehr vielen Vorgängen tatsächlich als angenähertes Maß dienen kann. Manche Substanzen geben aber einen Teil ihrer Energie ab als sichtbare Lichtentwicklung (Strahlungsenergie), wie Phosphor bei der Oxydation, andere unter Abgabe von Elektrizität (Elektronen-Ausstrahlung), wie die radioaktiven Stoffe bei ihrem Zerfall. Gasreaktionen verlaufen mit einem Umsatz an mecha-

Digitized by Google

nischer Volumen-Energie gegen den Druck der Atmosphäre. Es gibt aber auch Reaktionen, wie die erwähnte Dissoziation beim Kalkbrennen u. a., die unter Wärmeabsorption verlaufen. Das wahre Maß der Wucht, mit welcher ein chemischer Vorgang verläuft, ist streng genommen nur die Maximalarbeit, welche bei umkehrbarem Prozeß mit „reibungsloser" idealer Vorrichtung geleistet werden kann; also z. B. die elektrische Arbeit des Daniell-Elements ist ein Maß für die Affinität der Ausfällung von Kupfer aus seinem Sulfat durch Auflösung von Zinkmetall als Sulfat. Sie ist übrigens von der Temperatur abhängig. Sie läßt sich, wie erwähnt, nach einer weiteren Methode auch schließen aus dem Gleichgewichtszusand der reagierenden Stoffe: denn die Maximalarbeit einer chemischen Reaktion, und damit die chemische Verwandtschaft der reagierenden Stoffe, ist proportional dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion: $A = -RT\ln K$, wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur ist (11).

24. Salze und Salzlösungen.

Aus der Vereinigung von Säuren und Basen entstehen unter Wasseraustritt Salze, z. B. aus Natriumhydroxyd und Salzsäure das Natriumchlorid oder Kochsalz (Steinsalz):

$$NaOH + HCl = H_2O + NaCl;$$

aus Baryumhydroxyd und Schwefelsäure das Baryumsulfat, das in der Natur als Schwerspat vorkommt:

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + BaSO_4;$$

aus Natron und Schwefelsäure das Natriumsulfat oder Glaubersalz:

$$2NaOH + H_2SO_4 = 2H_2O + Na_2SO_4;$$

aus Kalilauge und Salpetersäure das Kaliumnitrat oder der Kalisalpeter:

$$KOH + HNO_3 = H_2O + KNO_3;$$

aus Calciumhydroxyd und Kohlensäure das Calciumkarbonat, der natürlich vorkommende Kalkstein:

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 = 2H_2O + CaCO_3.$$

Nomenklatur.

Die Nomenklatur der Salze wird unter Benutzung der Tradition so gebildet, daß der Name des Metalls der Base vorangestellt, aus der Säure der Gattungsname gebildet und nachgestellt wird, so daß die Salze der Halogenwasserstoff-Säuren HCl, HBr, HJ, HF als Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, die der Schwefelsäure H_2SO_4 als Sulfate, der Schwefligsäure H_2SO_3 als Sulfite, der Salpetersäure HNO_3 als Nitrate, der Salpetrigsäure HNO_2 als Nitrite, der Phosphorsäure H_3PO_4 als Phosphate, der Phosphorigsäure H_3PO_3 als Phosphite, der Kieselsäure H_2SiO_3 als Silikate, der Kohlensäure H_2CO_3 als Karbonate,

Digitized by Google

der Chlorsäure $HClO_3$ als Chlorate bezeichnet werden. Dabei wird bei wechselwertigen Metallen ihrem lateinischen oder griechischen Namen ein i- angehängt als Zeichen höherer Wertigkeit, ein o- zur Erkennung niederer: z. B. Merkurinitrat $Hg^{II}(NO_3)_2$, Cuprochlorid $Cu^{I}Cl$, Ferrisulfat $Fe_2^{III}(SO_4)_3$, Ferrokarbonat $Fe^{II}CO_3$. Oder es wird der Name der Säure vorangestellt, der Metallname folgt, und zwar bei wechselwertigen Metallen der deutsche Name mit angehängtem „oxyd" als Ausdruck für das höherwertige, „oxydul" für das niedrigerwertige Metall: phosphorsaures Chromoxyd $Cr^{III}PO_4$, schwefelsaures Eisenoxydul $Fe^{II}SO_4$. Schließlich wird auch oft bei Halogeniden und Sulfiden der niedrigerwertigen Metalle an den deutschen Namen ein „chlorür", „sulfür" angehängt: Quecksilberchlorür Hg Cl, Eisensulfür $Fe^{II}S$, für die höhere Wertigkeitsstufe die erwähnten Endungen -chlorid, -sulfid.

Saure und basische Salze.

Danach erscheinen die Salze aus den zugehörigen Säuren entstanden, indem deren Wasserstoff durch Metall vertreten ist, als Verknüpfung von Metall und Säurerest, und man kann in der Tat die Salze unedler Metalle durch deren Einwirkung auf die Säuren neben Wasserstoff gewinnen (S. 62). Werden die Wasserstoffionen einer mehrbasischen Säure nur teilweise infolge Salzbildung vertreten, so entstehen sog. „saure" Salze. Sie werden nach der Anzahl vertretener H-Ionen als primäre, sekundäre, tertiäre Salze bezeichnet. Bei vollständigem Ersatz der sauren Wasserstoffatome entstehen „neutrale" Salze, ohne daß die Bezeichnung neutral oder sauer stets die Reaktion in wäßriger Lösung ausdrückt. Solche „sauren" Salze sind das primäre oder Mononatriumsulfat $NaHSO_4$, das sekundäre oder Dikaliumphosphat K_2HPO_4, das primäre oder Mononatriumkarbonat $NaHCO_3$, auch Natriumbikarbonat genannt. Basische Salze entstehen, wenn nicht alle vertretbaren Hydroxyl-(OH)Gruppen mehrwertiger Basen mit der Säure Salzbildung eingegangen sind.

Ebenso wie Säuren und Basen sind auch die Salze in wäßriger Lösung Elektrolyte, d. h. sie leiten den elektrischen Strom und sind daher, wie angenommen wird, in ihre Ionen dissoziiert, meist ziemlich weitgehend, während Säuren und Basen ganz verschieden stark gespalten sind. Man bezeichnet als starke Säuren und Basen die weitgehend ionisierten, also Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalilauge, Natronlauge, Baryumhydroxyd, als schwache Säuren die relativ wenig gespaltenen, wie Phosphorsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Essigsäure und andere organische Säuren. Die ersteren sind daher in Lösung gute Leiter der Elektrizität, die letzteren weniger gute. Ihre Dissoziation und damit die Leitfähigkeit pro gelöstes Gramm-Mol steigt mit der Verdünnung.

Stärke der Elektrolyte.

Auch dieser Vorgang der elektrolytischen Dissoziation führt stets

Digitized by Google

Elektrolytisches Gleichgewicht.

zu einem Gleichgewicht, z. B. bei der organischen Essigsäure: $C_2H_3O_2' + H^{\cdot} \rightleftarrows C_2H_4O_2$. In solchem Gleichgewichte ist nun die Molekülmenge undissoziierter Essigsäure im Liter, d. h. ihre Konzentration, um so größer, je größer die Konzentration ihrer Komponenten ist, und umgekehrt. Mit Hilfe der stark dissoziierten Salzsäure oder Salpetersäure mit großer Konzentration an $H^{\cdot}$ läßt sich also das Essigsäure-Anion der linken Gleichungsseite fast völlig in undissoziierte Essigsäure überführen. Dies ergibt sich aus der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{(\text{Conc. von } C_2H_3O_2') \cdot (\text{Conc. von } H^{\cdot})}{\text{Conc. von } C_2H_4O_2} = K.$$

Hydrolytische Spaltung.

Das Anion sehr schwacher Säuren, das Kation schwacher Basen wird bereits durch den geringen Gehalt an $H^{\cdot}$ bzw. OH' des Wassers in die undissoziierte schwache Säure oder Base übergeführt. Infolge dieser hydrolytischen Spaltung von Salzen reagiert die wäßrige Lösung alsdann durch den Überschuß an OH' bzw. $H^{\cdot}$ des Wassers alkalisch bzw. sauer.

Lösungssättigung.

Auch die Lösung eines Salzes, wie allgemein eines Stoffes im Lösungsmittel geht nur bis zu einem Gleichgewichte vor sich, der Sättigung des Lösungsmittels mit diesem Stoffe, die daher für eine bestimmte Temperatur stets konstant ist. Der Siedepunkt des Lösungsmittels steigt durch die Auflösung einer Substanz, sein Gefrierpunkt wird erniedrigt, und zwar bei gleichen Mengen Lösungsmittel durch gleichviel Mole (Molekulargewicht in Gramm) beliebiger Stoffe um gleichviel. Bei gleicher Eigenschaftsänderung des Lösungsmittels durch verschiedene gelöste Substanzen stellen deren Mengen daher gleichviel Molekeln, also relative Molekulargewichte dar, die man wieder auf die Grundlage der relativen Molekulargewichte, den Wasserstoff = 2 oder richtiger den Sauerstoff = 32, zu beziehen pflegt. Dies ist die Methode der Bestimmung von Molekulargewichten gelöster Stoffe. Da die so erhaltenen Molekulargewichte der Stoffe übereinstimmen mit den aus ihrer Dampfdichte nach der Avogadroschen Hypothese (10) erhaltenen Zahlen, so verhalten sich die gelösten Substanzen so, als ob sie im gleichen Volumen des Lösungsmittels in Gasform vorhanden wären.

Osmotischer Druck und Molekulargewicht.

Der Druck, den gelöste Stoffe im Lösungsmittel ausüben, analog dem Gasdruck, heißt der osmotische Druck und läßt sich direkt als Verdünnungsbestreben messen gegen eine „halbdurchlässige" Membran, welche nicht die Salzteilchen aus der Lösung hinaus, wohl aber Lösungsmittel von außen hinein läßt. Der hydrostatische Gegendruck, welcher den Zutritt des Lösungsmittels durch die Membran zur Salzlösung eben zu hindern vermag, ist meßbar und gleich dem osmotischen Druck des gelösten Stoffes (van't Hoff 1886). Gleichviel Molekeln

Digitized by Google

beliebiger Substanzen, im gleichen Volumen des gleichen Lösungsmittels gelöst, beeinflussen also die Eigenschaften desselben, z. B. den osmotischen Druck und diesem proportional die Siede- und Erstarrungstemperatur, gleichmäßig stark. Nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie müssen Elektrolyte, deren Einzelionen ein Sonderdasein in wäßriger Lösung führen, bei fast vollständiger Dissoziation in zwei Ionen, also bei binären Salzen, wie Kochsalz $Na'Cl'$, Salpeter $K'NO_3'$, doppelt so stark, bei Bildung von drei Ionen der ternären Salze, z. B. Na_2SO_4'', dreimal so stark den Gefrierpunkt erniedrigen, den Siedepunkt erhöhen als undissoziierte Molekeln, so daß das Molekulargewicht nur die Hälfte, bzw. ein Drittel des erwarteten wird. Das ist in der Tat auch der Fall, und diese Abweichungen von der Übertragung der Avogadroschen Molekular-Hypothese auf gelöste Stoffe nach van't Hoff waren der erste Anlaß zur Aufstellung der elektrolytischen Dissoziationstheorie durch Arrhenius.

Kältemischung.

Man benutzt die starke Erniedrigung des Gefrierpunkts von Wasser durch leicht lösliche Salze niedrigen Molekulargewichts, z. B. durch Chlorcalcium $CaCl_2$, um bequem mit diesen Lösungen nach ihrer starken Abkühlung in Rohrleitungen für Bierkeller u. dgl. niedrige Temperaturen unter 0^0 einzustellen. Meist wird beim Auflösen einer festen Substanz in einem Lösungsmittel Wärme verbraucht, so daß sich die Lösung abkühlt, wenn nicht von außen zugleich Wärme zugeführt wird. Man bedient sich dieser Abkühlung zur Herstellung von Kältemischungen aus Salzen, insbesondere mit Schnee, weil dieser zwecks Lösung der Salze zuvor schmelzen muß, die dazu notwendige Schmelzwärme der Umgebung entzogen wird und eine starke Abkühlung der Lösung bedingt. So geben mit 100 Teilen Schnee von -1^0 33 Teile Kochsalz eine Lösung von $-21{,}3^0$, 143 Teile kristallisiertes Chlorcalcium eine Lösung von -50^0 C.

Aktion und Reaktion.

Solche Substanzen, welche unter Wärmeabsorption sich lösen, haben einen positiven Temperaturkoeffizienten, d. h. ihre Löslichkeit wächst durch Erwärmen. Es gibt aber auch wenige feste Stoffe, z. B. Gips und gelöschter Kalk, insbesondere aber sind es die Gase, welche sich unter Wärmeentwicklung lösen, und diese Stoffe haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, d. h. ihre Löslichkeit wird durch Erwärmen geringer. Dies Prinzip, daß ein Vorgang, der unter Wärmeentwicklung verläuft, durch Abkühlen begünstigt, durch Erwärmen behindert wird, daß dagegen ein Vorgang, der unter Wärmeabsorption verläuft, durch Erwärmen begünstigt wird, gilt allgemein: Es ist das Le Chateliersche Prinzip vom kleinsten Zwang, von Aktion und Reaktion. Es besagt auch, daß eine Reaktion, die mit Gas-

Digitized by Google

entwicklung verknüpft ist, durch fortdauerndes Evakuieren begünstigt, durch Druck aber behindert wird, daß dagegen ein mit Gasabsorption verbundener Vorgang umgekehrt unter dauerndem Druck weitergehend verläuft, was man auch als Satz vom verschiebbaren Gleichgewicht bezeichnet (van't Hoff).

Verschiebbares Gleichgewicht.

So wird die Zersetzung von Calciumkarbonat (Kalkstein), welche unter Wärmeabsorption verläuft, nur durch fortdauernde Wärmezufuhr, das Kalkbrennen, ermöglicht: $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$. Weil hierbei sich ein Gas entwickelt, die Kohlensäure, das im geschlossenen Raume einen kontinuierlich sich steigernden Druck bis zum Gleichgewicht erzeugt und damit den Prozeß zum Stillstand bringt (23), so begünstigt Evakuieren oder sonstige Fortführung der Kohlensäure den Vorgang, indem die Dissoziation hierdurch schon bei niedrigerer Temperatur als sonst stattfindet, bei welcher der Gleichgewichtsdruck kleiner ist. Umgekehrt wird bei der Darstellung von Salpetersäure aus Luft (34) die Aufnahme von Sauerstoff durch Stickoxyd, die unter Wärmeentwicklung vor sich geht, nur vollkommen durch dauernde Fortführung der Reaktionswärme, d. h. durch Abkühlung des Gasgemischs: $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$. Und weil diese Reaktion eine Volumenverminderung (von 3 Mol auf 2 Mol) mit sich bringt, so begünstigt dauernder Druck diesen Vorgang, der dadurch auch noch bei höherer Temperatur stattfindet, als dies sonst möglich ist.

Übersättigung.

Eine endotherm entstandene Lösung, die bei höherer Temperatur gesättigt ist, wird daher bei niederer Temperatur entsprechend dem veränderten Gleichgewicht den Salzüberschuß abscheiden, wird zur Kristallisation kommen. Hat man aber bei höherer Temperatur nach der Sättigung vom abgeschiedenen Bodenkörper abfiltriert und läßt danach in völliger Ruhe erkalten, so scheidet sich nichts ab, und die Lösung ist daher alsdann über das Gleichgewicht hinaus gesättigt, ist übersättigt oder unterkühlt. Fügt man aber jetzt einen Kristall der gelösten Substanz hinzu, „impft" die übersättigte Lösung damit, so scheidet sich sofort der Überschuß ab. Die Löslichkeit einer Substanz ist daher konstant nur mit Bezug auf einen vorhandenen Bodenkörper. Man nennt Lösungen ohne Bodenkörper und allgemein Systeme, welche nicht im Gleichgewicht, nicht stabil sind, aber doch den Eindruck von Stabilität machen, metastabile Systeme, zum Unterschied von den labilen der Mechanik, die schon durch einen kleinen Anstoß in stabiles Gleichgewicht übergehen.

25. Die Phasenregel.

Nach der Phasenregel (Gibbs 1874/8) ist die Übersättigung von Salzlösungen, die beschriebene Metastabilität, vorauszusehen. Versteht

Digitized by Google

man unter „Phasen“ die durch Grenzflächen voneinander diskret getrennten Teile eines Systems, z. B. einer Lösung mit festem Salz, nennt man dessen „Bestandteile“ die Mindestzahl von chemisch einheitlichen Stoffen, aus welchen jede Phase aufzubauen ist, so gilt der Satz: Bei n Bestandteilen und n + 2 Phasen hat ein System keine Freiheit mehr mit Bezug auf Temperatur und Druck oder Konzentration seiner Bestandteile, es ist nach jeder Richtung völlig bestimmt. So hat ein fester Stoff mit seiner Schmelze und ihrem Dampf keine Freiheit mehr, d. h. es gibt nur eine Temperatur, den „Schmelzpunkt“ des Stoffes unter seinem Dampfdruck, bei dem ein Bestandteil in drei Phasen im Gleichgewicht, d. h. beständig ist. Der Schmelzpunkt einer Substanz ist daher die Gleichgewichtstemperatur zwischen fester und flüssiger Phase bei ihrem eigenen Dampfdruck, statt dessen man ohne größeren Fehler aus Bequemlichkeit gewöhnlich den von 1 Atm. setzt. Eine Salzlösung von 2 Bestandteilen (Wasser und Salz) hat bei 4 Phasen (festes Salz, festes Eis, die Lösung und ihr Dampf) keine Freiheit mehr, das System ist nur bei der Gefriertemperatur der Lösung und unter deren Dampfdruck im Gleichgewicht.

Schmelzpunkt.

Kryohydrat.

Da in dem letztgenannten System bei der gegebenen Gefriertemperatur die Konzentration der Lösung an Salz konstant ist, und nur bei dieser Temperatur Gleichgewicht herrscht zwischen den vier Phasen, so muß das bei dieser Temperatur aus der Lösung ausgeschiedene feste Gemenge von Salz und Eis dieselbe Zusammensetzung aufweisen wie die flüssige Lösung an Salz und Wasser. Denn bei einer event. größeren Konzentration der Lösung an Salz würde sie einen tieferen Erstarrungspunkt zeigen müssen als zuvor, d. h. es würde mehrere Temperaturen geben, in denen Salz, Eis, Lösung und Dampf bei nur zwei Bestandteilen (Salz und Wasser) im Gleichgewicht sind. Es verhält sich daher ein solches ausgeschiedenes Gemenge von Salz und Eis in konstant bleibender Zusammensetzung wie eine chemische Verbindung im Schmelzpunkt, und man hat es in der Tat früher für eine Verbindung gehalten und „Kryohydrat“ genannt. Diese Gleichgewichts-Temperatur ist daher zugleich die tiefste, welche mit dem Gemenge von Salz und Wasser erreichbar ist, der kryohydratische Punkt.

Eutektikum.

Ein analoger tiefster Temperaturpunkt besteht auch zwischen zwei Metallen, die sich chemisch nicht verbinden, in festem Zustande, zwischen ihrer gemeinsamen Schmelze und ihrem Dampfe. Es ist der Schnittpunkt der beiden Kurven ihrer Gefrierpunktserniedrigung durch Zufügung jeweils des anderen Metalls. In der Metallurgie macht man oft Gebrauch von der konstanten Zusammensetzung der festen Ausscheidung einer Legierung zweier oder mehrerer Metalle aus ihrer ge-

Digitized by Google

meinsamen Schmelze, und man bezeichnet solches Gemenge als Eutektikum, diesen niedrigsten Temperaturpunkt ihrer Schmelze als den eutektischen Punkt.

Vollständiges Gleichgewicht.

Durch je eine fehlende Phase wächst die Zahl der Freiheiten eines Systems entsprechend um je eine. Ein flüssiger Stoff ist daher mit seinem Dampfe allein im sogen. vollständigen Gleichgewicht, d. h. mit einer Freiheit, z. B. unter wechselndem Dampfdruck. Bei bestimmtem Dampfdruck aber ist das System absolut bestimmt und nur bei einer bestimmten Temperatur alsdann existenzfähig. Der normale Siedepunkt einer Flüssigkeit ist daher die Temperatur des Gleichgewichts der Flüssigkeit mit ihrem Dampf von 1 Atm. Druck. Festes Salz kann mit seiner Lösung und ihrem Dampf ohne Eis ebenfalls bei wechselnden Temperaturen existieren, dann aber jeweils nur bei einem bestimmten Dampfdruck der Lösung und daher bei bestimmter Konzentration der Lösung an Salz, d. i. die Löslichkeit oder Sättigung entsprechend der festgesetzten Temperatur. Das System hat also eine Freiheit, es ist ebenfalls im sogen. vollständigen Gleichgewicht. Bei weiterhin noch fehlender fester Salzphase dagegen bestehen nunmehr zwei Freiheiten: nicht nur bei wechselnder Temperatur, sondern auch bei gleichzeitig wechselnder Konzentration der Lösung an Salz ist dieselbe mit ihrem Dampfe von jeweils bestimmtem Dampfdrucke im Gleichgewicht, dem sogen. unvollständigen Gleichgewicht. Erst ein „Keim“ des Salzes als feste Phase stellt in unterkühlter oder übersättigter Lösung vollständiges Gleichgewicht wieder ein, und damit Salzabscheidung entsprechend der Löslichkeit bei der herrschenden Temperatur.

Siedepunkt.

Unvollständiges Gleichgewicht.

26. Komplexe Verbindungen und Doppelsalze. Isomorphismus.

Daltons Gesetz der unabhängigen Löslichkeit.

Die Löslichkeit einer Substanz, gleichgültig ob Gas, Flüssigkeit oder Kristall, ist im allgemeinen und in nicht zu konzentrierten Lösungen unabhängig von anderen gleichzeitig vorhandenen gelösten Stoffen (Gesetz von Dalton). Dagegen findet eine Beeinflussung, und zwar zumeist eine Erhöhung der Löslichkeit, statt durch eine andere Substanz bei Komplexbildung. Schwache Ionen, wie das Anion der Blausäure $CN'H$, Essigsäure $C_2H_3O_2'H$, Phosphorsäure $PO_4'''H_3$, suchen sich zu verstärken durch Addition von Neutralteilen, also nicht ionisierbaren oder nicht ionisierten Molekeln, unter Bildung von Komplexionen, wodurch dann, wie erwähnt, in der Regel die Löslichkeit steigt. Das Cyanjon CN' des Cyankaliums KCN wird durch Aufnahme von Eisencyanür $Fe(CN)_2$ zum stärkeren Komplexion $Fe(CN)_6''''$, wodurch das schwer lösliche Eisencyanür sich auflöst in

Blutlaugensalz.

Digitized by Google

Cyankaliumlösung zum komplexen Kaliumferrocyanid $K_4Fe(CN)_6$, dem „gelben Blutlaugensalz“:

$$4KCN + Fe(CN)_2 = K_4[Fe(CN)_6].$$

Solche Komplexsalze geben völlig andere Reaktionen als ihre Bestandteile, weil die reaktionsfähigen Ionen der Komponenten durch Komplexbildung in andere Ionen umgewandelt sind. Dadurch unterscheiden Komplexsalze sich von Doppelsalzen, welche sonst analog den Komplexsalzen zusammengesetzt erscheinen.

Komplexsalz: $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$ = gelbes Blutlaugensalz,

Doppelsalz: $MgCl_2 \cdot KCl$ = Carnallit, ein Mineral, das in den Staßfurter Kalilagern unter den Abraumsalzen vorkommt.

Denn diese Analogie in der Komplexität besteht bei den Doppelsalzen nur in kristallisiertem Zustande. In Lösung ist ihre Komplexität aufgehoben, die beiden Einzelsalze bilden kein neues komplexes Ion, sie sind vielmehr ionisiert, als ob sie einzeln vorhanden wären, so daß der gelöste Carnallit sich in seinen Reaktionen verhält wie Chlormagnesium $MgCl_2$ einerseits und Chlorkalium KCl andererseits. Zu diesen Doppelsalzen gehört auch der Alaun, der zusammengesetzt ist aus 1 Mol. Kaliumsulfat und 1 Mol. Aluminiumsulfat und mit 24 Mol. Wasser kristallisiert, also der Formel entspricht: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ oder auch $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; ferner der Dolomit, der aus 1 Mol. Calciumkarbonat und 1 Mol. Magnesiumkarbonat besteht: $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

Alaune.

Außer dem genannten Kalialaun gibt es noch andere Alaune:

$Rb_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ Rubidiumalaun,

$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ Kaliumchromalaun,

$Cs_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ Cäsiumeisenalaun und viele andere.

Sie sind sämtlich isomorph, d. h. sie kristallisieren in der gleichen Abteilung desselben Kristall-Systems mit ähnlichen Winkeln, in diesem Falle regulär oktaëdrisch, haben analoge chemische Zusammensetzung und bilden in allen Verhältnissen oder doch in weiten Grenzen Mischkristalle. An der Zusammensetzung solcher Mischkristalle können alle unter einander isomorphen Stoffe sich beteiligen, welche die kristallisierende Lösung enthält, während nicht isomorphe lösliche Körper dadurch gerade von löslichen Verunreinigungen zu befreien sind, daß man sie gemeinsam auflöst und durch Abdampfen oder Abkühlen des Lösungsmittels Kristallbildung herbeiführt, welche von der geringen Menge nicht isomorpher löslicher Verunreinigung unbeeinflußt bleibt. In isomorphen Verbindungen sind z. B. folgende gleichwertige Elemente zu Mischkristallen durcheinander vertretbar:

Mischkristalle.

1. Kalium, Rubidium, Cäsium.
2. Calcium, Strontium, Baryum, Radium.
3. Aluminium, Chrom, Eisen (dreiwertig).

Digitized by Google

4. Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Mangan, Calcium, Magnesium, Kupfer (zweiwertig).
5. Chlor, Brom, Jod.
6. Schwefel, Selen.
7. Phosphor, Arsen, Antimon u. a.

Mineralien.

Viele Mineralien, das sind natürliche chemisch homogene Stoffe, bestehen aus solchen isomorphen Gemengen; z. B. ist der hexagonal-rhomboëdrische Spateisenstein in wechselnden Mengen zusammengesetzt aus den Karbonaten des Eisens, Mangans, Calciums, Magnesiums und Zinks, was symbolisch und zusammenfassend geschrieben wird:

$$(Fe, Mn, Ca, Mg, Zn)\,CO_3.$$

Kristallwasser.

Durch die Valenzen der Atome denkt man sich die einzelnen Bestandteile einer Verbindung aneinander gebunden, z. B. im Magneteisenstein $Fe_3O_4 : O=Fe-O-Fe-O-Fe=O$. Die Schwierigkeit, daß in vielen Verbindungen die Anzahl der hierzu notwendigen Wertigkeiten eines Elements ihre typische Zahl sehr weit übersteigt, z. B. in den Kristallwasser-Verbindungen, wie $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, hat solche Substanzen als Additionsverbindungen auffassen lassen, deren Bestandteile man ohne Valenzstriche nur durch einen Punkt als angelagert bezeichnet, da sie in der Tat oft diesen addierten Teil, wie das Wasser, leichter abgeben, als gemeinhin eine chemische Verbindung sich in ihre Bestandteile zersetzt. Den Kristallwasser-Verbindungen ähnlich gibt es Kristallammoniak-Verbindungen, Kristallalkohol-, Kristallbenzol-Verbindungen u. v. a., wo Ammoniak (NH_3), Alkohol, Benzol usw. an Stelle von Wasser (H_2O) tritt. Nach folgender neueren Anschauung A. Werners lassen sich auch diese komplizierten Verbindungen unter gemeinsame valenztheoretische Gesichtspunkte, die besonders an den Ammoniakverbindungen studiert sind, einordnen:

Koordinationsverbindungen.

Außer der typischen Valenz besitzt danach das Zentralatom des komplizierten Moleküls noch eine Koordinationsvalenz, durch welche 4 oder 6, auch 2×4 oder 2×6 Molekeln, Atomgruppen oder Atome gebunden werden. Sie liegen nach einer hypothetischen Vorstellung räumlich stets in der ersten nächsten oder inneren Sphäre des Zentralatoms, das in der Mitte eines Tetraeders bzw. Oktaeders oder Würfels zu denken ist. Die durch die typischen oder Normalvalenzen gebundenen Annexe können dagegen auch in der weiteren Koordinationssphäre sich befinden, wo sie weniger beeinflußt werden vom Zentralatom und daher leichter mit anderen Stoffen reagieren können. Nur diese letzteren sind daher in Lösung als Ionen vorhanden, sind auch reaktionsfähiger und bedingen die Leitfähigkeit der Lösungen dieser Koordinations-Verbindungen.

Digitized by Google

So vermag das zweiwertige Kupfer mit zwei typischen Valenzen beispielsweise die zweiwertige Sulfatgruppe, daneben aber mit vier Nebenvalenzen noch vier Ammoniakmoleküle (NH_3) zu binden zum tief dunkelblauen Tetrammincuprisulfat $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. Das dreiwertige Kobaltatom kann neben drei Chloratomen noch 6, 5, 4 oder 3 Mol. Ammoniak oder andere Neutralteile ein- bzw. anlagern zum Hex-, Pent- usw. -amminkobaltichlorid mit stufenweise abnehmender Leitfähigkeit entsprechend der verminderten Ionenzahl (s. S. 164), die daher folgendermaßen formuliert werden:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$; $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

Dazu gehören ferner Kaliumchloroplatinat, $PtCl_4 \cdot 2KCl$, formuliert als komplexes Salz $(PtCl_6)K_2$, oder Kaliumkobaltinitrit $Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2$, komplex formuliert als $[Co(NO_2)_6]K_3$, beide mit der Koordinationszahl sechs.

27. Schwermetalle und Edelmetalle.

Die 8. Gruppe des periodischen Systems enthält die Eisengruppe mit den einander ähnlichen Metallen Eisen, Kobalt, Nickel und die Platingruppe von 6 Elementen, die in der Natur vergesellschaftet sich finden, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Es sind typische Schwermetalle, womit man solche mit einem größeren spez. Gewicht als etwa 5 bezeichnet, das des Platins ist etwa 22. Die Leichtmetalle, zu denen die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle zählen, sind viel positiver, d. h. basischer und daher viel leichter oxydierbar und allgemein chemisch angreifbarer und reaktionsfähiger als die Schwermetalle. Zu letzteren zählen demgemäß auch die Edelmetalle der Kupfergruppe mit den drei Metallen Kupfer, Silber, Gold, welche die Untergruppe der ersten einwertigen Gruppe des periodischen Systems bildet; zu den Edelmetallen gehört auch noch das Schwermetall Quecksilber aus der Untergruppe der 2. Gruppe des periodischen Systems und die genannten Platinmetalle. Sie sind sämtlich schwer oxydierbar durch Sauerstoff, ihre Verwandtschaft zu ihm ist relativ gering; nur sehr feine Verteilung oder auch Erwärmung (zur Beschleunigung) ermöglicht die direkte Oxydation durch Sauerstoffgas. Gold allein unter ihnen ist überhaupt nicht durch Sauerstoff zu oxydieren, weil bei gewöhnlicher Temperatur dieser Vorgang nicht freiwillig statthaben kann, vielmehr der umgekehrte Prozeß der Dissoziation von Goldoxyd zu Metall und Sauerstoff freiwillig gegen den Sauerstoffdruck der Atmosphäre, also unter Leistung von Arbeit, verläuft.

In der 8. Gruppe sind nun die Schwermetalle weder ausgeprägt basisch noch sauer, sondern sowohl schwach basisch als schwach sauer. So gibt die Sauerstoffverbindung des Eisens, das Eisenoxydul, mit Säuren Salze, wie die Basen dies tun: $FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$.

Digitized by Google

Ein anderes Oxyd des Eisens dagegen, FeO_3, gibt, wie saure Oxyde dies tun, mit Basen Salze: $FeO_3 + 2KOH = FeO_4K_2 + H_2O$, das eisensaure Kalium. Dieses indifferente Verhalten bedingt bei ihnen die leichte Bildung von komplexen Verbindungen mit andern Molekeln, die besonders am Kobalt, Nickel, Rhodium, Platin und Iridium studiert sind, und zur Aufstellung der Wernerschen Koordinationstheorie Veranlassung gaben.

28. Die Katalyse.

Das ziemlich edle Verhalten der Elemente dieser 8. Gruppe, welches geringere Bindungsfestigkeit der angelagerten anderen Stoffe bedingt, verknüpft mit ihrem wenig ausgesprochenen Charakter, der sowohl positiv als negativ zu reagieren, d. h. bald negative, bald auch positive Elemente oder Elementgruppen anzulagern gestattet, und durch hohe Valenz große Variationen in der Bindungsfähigkeit ermöglicht, ist vielleicht der Grund zu der merkwürdigen Eigenschaft dieser Gruppe, durchweg katalytisch zu wirken. Besonders Platin, Eisen, Nickel, Osmium und Iridium, aber auch Palladium und Rhodium, zeigen diese Eigenschaft. Katalyse ist die Beschleunigung einer langsam verlaufenden Reaktion durch einen Stoff, den Katalysator, der aus der Reaktion unverändert hervorgeht, scheinbar also nur durch seine Gegenwart, durch „Kontakt“ mit den reagierenden Stoffen gewirkt hat. Daher können durch Katalyse nur Reaktionen beschleunigt, nicht herbeigeführt, d. h. im Gleichgewichtszustand verändert werden, weil der Energieumsatz sich durch den Katalysator nicht ändert. Der merkwürdige Widerstand, den viele Stoffe ihrem Umsatz bis zum Gleichgewicht entgegenstellen, kann bei festen oder flüssigen Stoffen, wie erwähnt (2, 3), auch durch genügend feine Verteilung überwunden werden und allgemein durch Temperatursteigerung. Was aber beispielsweise für die momentane Vereinigung von Knallgas, dem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff (oder auch Leuchtgas), wie es zum autogenen Schweißen von Stahl verwendet wird, erst eine Temperatursteigerung auf 700° tut, das bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur als Katalysator feinverteiltes metallisches Platin, der Platinschwamm, und in den Gasselbstzündern wird von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht: Die Reaktionsenergie der Vereinigung von Luft und Leuchtgas (in dem alten Döbereinerschen Feuerzeug war es Wasserstoff), bringt eine Platinschwamm-Pille zum Glühen. Sie ist von sehr dünnen Platindrähten umgeben, deren großer Widerstand infolge geringer Dicke die Wärmeabstrahlung vermindert, so daß sie auf so hohe Temperatur kommen, daß das Gasgemisch sich daran entzünden kann. Auch in dem technisch hochbedeutenden „Kontaktprozeß“ wird durch feinver-

Digitized by Google

teiltes Platinmetall die Vereinigung von Röstgas bewirkt, d. i. ein Gemisch von Schwefligsäure SO_2 und Luft, wie es beim Abrösten von Erzsulfiden, z. B. Schwefelkies FeS_2, Kupferkies $CuFeS_2$, Zinkblende ZnS entsteht. Dabei bildet sich Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid SO_3, das mit Wasser, wie alle Säureanhydride, die Säure selbst, Schwefelsäure H_2SO_4, gibt:

$$2FeS_2 + 11O = Fe_2O_3 + 4SO_2;\ SO_2 + O = SO_3.$$

Die Ursache dieser merkwürdigen Katalysatorwirkungen kann ganz verschiedenartig sein, je nach Reaktion und Kontaktmittel. Zuweilen ist es die schnell wechselnde Veränderung in dem einen und darauf im entgegengesetzten Sinne, also bei Oxydationen z. B. Oxydbildung des Katalysators und Wiederreduktion des Oxyds durch die sauerstoffaufnehmende Substanz (SO_2), welche beiden Vorgänge dann schneller verlaufen, als die direkte Oxydation des Reduktionsmittels (SO_2) durch den Sauerstoff. Zuweilen ist es aber nur die Adsorption eines Reagenz (O) an der großen Oberfläche des fein verteilten Katalysators (Pt), welche an dieser Stelle eine hohe Konzentration des Reagenz bedingt, deren günstiger Einfluß auf die Geschwindigkeit eines Vorgangs zahlenmäßig aus der chemischen Kinetik (2) bekannt ist.

29. Die chemische Analyse.

Qualitative Analyse.

Der Nachweis der Zusammensetzung eines Stoffes oder Stoffgemenges wird durch die qualitative Analyse erbracht, die zu einem Gange zusammengefaßt ist, in welchem neben- und nacheinander die wichtigsten Elemente und Elementgruppen erkannt werden. Dies kann geschehen durch charakteristische physikalische Eigenschaften nach vorgängiger Abscheidung, z. B. bei Jod in Jodsalzen nach seiner Abscheidung mittels Chlors durch die blaue Farbe seiner Verbindung mit Stärke oder die violette Farbe seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff. — Natriumverbindungen färben beim Verdampfen in einer Flamme diese gelb, Strontiumverbindungen rot, Baryumverbindungen grün u. a. m.

Spektralanalyse.

Dies farbige Gesamtlicht erweist sich aus mehreren Lichtarten zusammengesetzt. Beim Einlassen durch einen Spalt des Spektralapparats (Abb. 7) wird es von einem Prisma in die Einzelbestandteile zerlegt, die sich als verschiedenfarbige Linien darstellen (das Spektrum), Spaltbilder des Apparats, von zahlenmäßig auf einer Skala zu fixierender charakteristischer Lage: Spektralanalyse (Bunsen und Kirchhoff 1859). Die erwähnte Flammenfärbung ist wahrscheinlich bedingt durch das Metall der Verbindung, doch läßt sich auch das Spektrum des Oxyds und auch des Haloids (Chlorids) in der Flamme erhalten. Nicht flüchtige Verbindungen sind für die Spektralanalyse zuvor in flüchtige überzuführen,

Digitized by Google

am einfachsten in Chloride. Die Spektralanalyse ist so empfindlich, daß sie noch eben $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ (0,3 Milliontel) mg Natrium anzuzeigen vermag. Die Lage der charakteristischen Linien wird durch die Wellenlänge des betreffenden Lichts in 10^{-7} mm ausgedrückt und als Ångströmeinheiten = Å bezeichnet, wobei der sichtbare Spektralteil zwischen 7500 bis 4000 Å liegt.

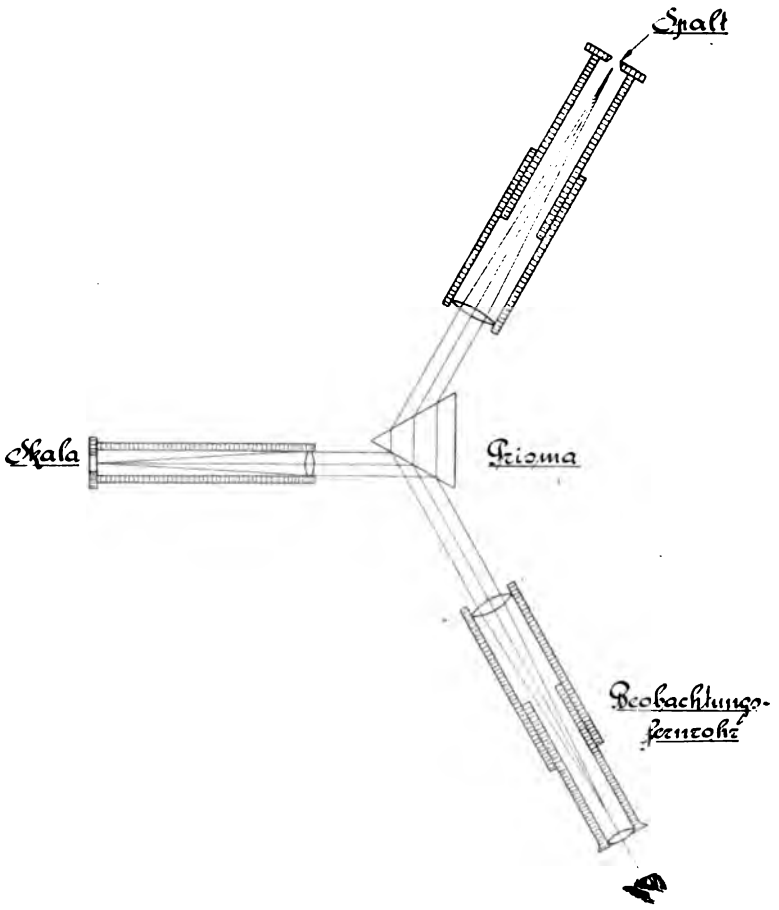


Abb. 7. Schema des Spektralapparats.

Meist werden die Stoffe erkannt durch ihr charakteristisches chemisches Verhalten. So wird das Chlorion der Salzsäure und des Kochsalzes wie aller elektrolytisch dissoziierten Chloride durch den weißen käsigen Niederschlag von Chlorsilber erkannt, der mit dem Silberion aller dissoziierten Silbersalze entsteht, in Salpetersäure unlöslich, in gewissen anderen Reagenzien aber löslich ist. Das Sulfation

Digitized by Google

aller dissoziierten Sulfate wird durch das Baryumion aller dissoziierten Baryumsalze als säureunlöslicher weißer Niederschlag, Baryumsulfat, gefällt und dadurch erkannt usf.:

$$Cl' + Ag^{\cdot} = AgCl;\ SO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = BaSO_4.$$

Gewichtsanalyse.

Die quantitative Analyse hat die Mengenbestimmung der nachgewiesenen Einzelstoffe zur Aufgabe, die sie dadurch löst, daß die zu bestimmenden Stoffe direkt zur Abscheidung und Wägung gebracht oder doch in solche von bekannter und konstanter Zusammensetzung übergeführt werden, aus denen sich nach dem Gesetz der konstanten Proportionen die fragliche Substanzmenge berechnen läßt.

Beispiel: Zur Bestimmung von Chlor in einem Chlorid wird in einer gewogenen Menge von a g Substanz nach der Lösung in Wasser mit gelöstem Silbernitrat das Cl' als Chlorsilber (AgCl) gefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen; es sei b g. Auf 108 (Atomgewicht) g Silber kommen je 35,5 (Atomgewicht) g Chlor in der Verbindung Chlorsilber (AgCl). In der untersuchten Substanz sind daher $\frac{35{,}5}{108 + 35{,}5} \cdot \frac{b}{a} \cdot 100$ Chlor in Prozenten vorhanden.

Elektroanalyse.

Diese Art der Analyse heißt Gewichtsanalyse. Eine besondere Abart dieser gravimetrischen Methode, die Elektroanalyse, scheidet die zu bestimmenden Metalle einer Substanz, soweit dies bequem angängig ist, durch den elektrischen Strom auf einer Elektrode ab und bringt so das Metall direkt als solches oder auch als Metalloxyd nach dem Trocknen zur Wägung.

Maßanalyse.

In der Maßanalyse oder Titrimetrie wird die Menge Reagenz, die zur Umwandlung einer zu ermittelnden Substanz in eine andere nach stöchiometrischen Gesetzen notwendig ist, dem Volumen nach gemessen, wodurch viel Zeit erspart wird. Die hierbei verwendeten Lösungen enthalten im Liter gelöst ein Äquivalentgewicht des Reagenz in Grammen, bezogen auf den wirksamen Bestandteil, so daß gleiche Volumina verschiedener Reagenzien einander chemisch äquivalent sind, den gleichen „Titre" haben, sich gegenseitig gerade zur Reaktion verbrauchen. Solche Lösungen heißen normal, das Gewicht des im Liter gelösten Stoffes daher auch anstatt Äquivalentgewicht das Normalgewicht.

Normalgewicht.

Beispiel: a g einer schwefelsäurehaltigen Substanz verbrauchen zur Absättigung der zu bestimmenden Schwefelsäure b ccm einer Normallösung Kalilauge oder Natronlauge. Diese Menge ist natürlich äquivalent b ccm Normallösung Schwefelsäure, welche also im Liter das Normalgewicht oder Äquivalentgewicht an Schwefelsäure enthält. Da zwei einwertige H-Ionen in einem Mol. Schwefelsäure H_2SO_4 wirksam sauer sind, so ist das Normalgewicht, welches im Liter Normal-

Digitized by Google

lösung gelöst ist, gleich dem halben Molgewicht, = 98/2 g. Die untersuchte Lösung enthält daher $\frac{b \cdot 0{,}049 \cdot 100}{a}$ Schwefelsäure in Prozenten.

Gasanalyse.

Aus einem Gemenge von Gasen werden die einzelnen Bestandteile am bequemsten durch Absorptionsmittel herausgenommen, die Volumendifferenz ergibt dann das Volumen des absorbierten Gases und damit sein Gewicht. Kohlensäure wird durch Kalilauge absorbiert unter Bildung von Kaliumkarbonat, Sauerstoff durch alkalische Pyrogallollösung oder durch Phosphor bei Gegenwart von Wasser unter Oxydation dieser Stoffe, Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung, Wasserstoff durch feinverteiltes (kolloides) Palladium usf.

Elementaranalyse.

Bei der Elementaranalyse der organischen Substanzen, welche wenig oder gar nicht ionisiert sind, wird vor der Bestimmung der einzelnen Elemente — es handelt sich meist nur um Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel — in geschlossenen Apparaten das Molekulargefüge der Verbindung gewaltsam zerstört. Dies geschieht durch Verbrennung mit Sauerstoff oder mit konzentrierter Salpetersäure oder durch Glühen mit Oxyden, welche ihren Sauerstoff abgeben, z. B. Kupferoxyd. Die Menge der einzelnen Elemente ergibt sich dann direkt aus der Menge entstandener Verbrennungsprodukte, Kohlensäure, Wasser, Schwefelsäure oder elementaren Stickstoffs, der als Gas dabei entwickelt werden kann. Der Sauerstoff wird aus der Differenz, d. h. indirekt berechnet.

II. Spezieller Teil der anorganischen Chemie.

Die wesentlichsten Elementarbestandteile des flüssigen und gasförmigen Anteils unseres Planeten, des Wassers und der Atmosphäre, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, sollen zuerst, darauf die der Erdkruste abgehandelt werden, und zwar diese nach ihrer Zusammengehörigkeit zu Gruppen des periodischen Systems.

30. Sauerstoff, O (Oxygenium).

Oxydation und Reduktion.

Er ist das wichtigste Element durch seine Häufigkeit und durch seine bedeutsamen Funktionen im Haushalte der Natur. Etwa 21 Volumenprozent, bzw. 23 Gewichtsprozent der trockenen Atmosphäre sind Sauerstoff, 89 Proz. des Wassers, 47 Proz. der Erdkruste bestehen aus ihm. Er bewirkt die Oxydation aller Stoffe, wie man die Anlagerung von Sauerstoff, oder auch die Entziehung von Wasserstoff unter Wasserbildung bezeichnet. Reduktion nennt man demgemäß

Digitized by Google

die Entziehung von Sauerstoff oder die Anlagerung von Wasserstoff an andere Substanzen. Beide Vorgänge sind oft mit einer Änderung der Valenzäußerung verknüpft: 2-wertiges Eisen geht durch Oxydation mit Sauerstoff in 3-wertiges über, 2-wertiger Stickstoff in 4-wertigen:

$$Fe^{II}O \rightarrow Fe_2^{III}O_3; \quad N^{II}O \rightarrow N^{IV}O_2.$$

Nur Gold, Fluor und die Edelgase lassen sich nicht durch Sauerstoff oxydieren. Eine Oxydation unter Wärme- und Lichtentwicklung ist auch der Verbrennungsprozeß der Brennstoffe an der Luft, der weitaus den größten Teil der industriellen Energie und des künstlichen Lichts liefert. Nur durch Oxydation ist Atmung und damit Leben der Tiere möglich. Die Herztätigkeit verlangt Energiezufuhr, welche ihm die langsame Verbrennung der Nährmittel im tierischen Organismus bietet, die durch den Luftsauerstoff bewirkt wird oder richtiger durch die lockere Verbindung, welche er primär mit dem Hämoglobin des Blutes bildet, das Oxyhämoglobin, und ferner durch gewisse Blutfermente, die Oxydasen, die, wie bei der Katalyse, durch Zwischenbildung eines Oxyds schneller als der Sauerstoff direkt die Oxydation bewirken. Dabei verwandeln sich etwa 5 Vol.-Proz. der eingeatmeten Luft — stündlich 0,5 cbm beim erwachsenen Menschen — in Kohlensäure, die ausgeatmet wird. Umgekehrt brauchen die grünen Pflanzen zu ihrem Aufbau neben Wasser die Kohlensäure als wichtigstes Nahrungsmittel, indem sie mit Hilfe des Chlorophylls ihrer Blätter aus dem Kohlendioxyd den Sauerstoff abspalten, d. h. es reduzieren. Dadurch wird gleichzeitig der Kohlenstoff mit Hilfe von Wasser zu Zellstoff, Stärke, Zucker u. a. von der Pflanze synthetisiert.

Atmungsprozeß.

In dicken Schichten erscheint der sonst farblose Sauerstoff blau, und man hat früher die blaue Farbe des Himmels darauf zurückgeführt, während man jetzt weiß, daß diese Bläue lediglich die Wirkung der Lichtreflexion und Farbenstreuung durch die gasförmigen, festen und flüssigen Teilchen der Luft ist. Seine Löslichkeit in Wasser (bei 15° 3,4 Volumen in 100 Volumen Wasser) gestattet die Atmung der Wassertiere durch Kiemen.

Die Verflüssigung des Sauerstoffs, wie auch des Stickstoffs und damit der Luft, und allgemein aller Gase gelingt nach dem Prinzip (C. Linde 1896) der wechselweisen starken Kompression unter gleichzeitiger Kühlung nach dem Gegenstromprinzip mit darauf folgender Entspannung der komprimierten und abgekühlten Gase durch ein Ventil unter Minderdruck und ohne Arbeitsleistung gegen die Atmosphäre, bis ihre Temperatur allmählich unter die kritische Temperatur sinkt — unterhalb — 119°. Der zur Verflüssigung bei der kritischen Temperatur nötige kritische Druck beträgt für Sauerstoff 50 Atm. und sinkt mit der Temperatur. Durch Verdampfung eines Teils der aus dem Ver-

Verflüssigung.

Digitized by Google

dichtungsapparat ausströmenden Flüssigkeit erniedrigt sich die Temperatur der zurückbleibenden so weit, daß sie jetzt schon unter Atmosphärendruck als Flüssigkeit auszufließen vermag und, abgesehen von ihrer allmählichen Verdunstung, beständig wird.

Bei konstant bleibendem Drucke, also z. B. dem atmosphärischen, muß der Siedepunkt eines flüssigen Gemisches bei fortgesetzter Destillation stets steigen, so daß aus flüssiger Luft zuerst Stickstoff mit dem niedrigeren Siedepunkt $-195{,}5^0$, sodann erst Sauerstoff mit der höheren Siedetemperatur bei -182^0 entweicht. Man gewinnt dadurch technisch die beiden Gase aus der Luft getrennt: fraktionierte Destillation.

Darstellung.

Zur schnellen Herstellung kleiner Mengen Sauerstoff im Laboratorium benutzt man den Zerfall chlorsauren Kalis durch Erhitzen:

$$KClO_3 = KCl + 3O + 11{,}9 \text{ Cal.}$$

Die notwendige Beschleunigung des langsamen Vorgangs durch Temperaturerhöhung wird unterstützt durch Zusatz von Braunstein oder Eisenoxyd als Katalysatoren. Der exotherme Prozeß — + 11,9 Cal — ist in dünnwandiger Glasretorte auszuführen, um bei beginnender Gasentwicklung die von außen zugeführte Wärme schnell derart regeln zu können, daß sie zusammen mit der Reaktionswärme den Verlust an Strahlung nur ausgleicht, nicht übersteigt. Andernfalls tritt Temperaturerhöhung, und damit wie bei allen exothermen Gasentwicklungen (3) unfehlbar heftige Explosion ein.

Eine andere technische Darstellung des Sauerstoffs ist die durch Elektrolyse von Wasser, das zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Schwefelsäure oder besser Natronlauge versetzt ist, wobei sich an den Nickelelektroden kathodisch Wasserstoff, anodisch Sauerstoff abscheidet. Eine dritte früher technisch gebrauchte Darstellung aus Baryumoxyd beruht darauf, daß bei Gegenwart einer Spur Wasser, die als Katalysator wirkt, aus der Luft Sauerstoff bei 550^0 unter Druck aufgenommen und bei höherer Temperatur im Vakuum von dem entstandenen Baryumperoxyd BaO_2 wieder abgegeben wird.

Autoxydation.

Solche direkte Aufnahme von Sauerstoff durch oxydierbare Stoffe bezeichnet man als Autoxydation, die dabei entstehenden Oxyde als Moloxyde oder Peroxyde, weil erfahrungsgemäß primär stets 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen wird (Engler):

$$2\,Na + -O\cdot O- = \begin{matrix} Na-O \\ | \\ Na-O \end{matrix}$$ Natriumperoxyd, ein Beispiel direkter Autoxydation; $BaO + H_2O = Ba\langle^{OH}_{OH}; + O_2 = Ba\langle^{O}_{O} + \begin{matrix} H-O \\ | \\ H-O \end{matrix}$, eine indirekte Autoxydation.

Digitized by Google

Das dabei direkt oder indirekt entstehende Moloxyd, wie Natriumperoxyd und Baryumperoxyd, und ebenso das Hydroperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2, gibt leicht ein Sauerstoffatom, also die Hälfte des aufgenommenen Moleküls, an oxydierbare Substanzen, die sogen. Akzeptoren ab, während ein Oxyd, hier Baryumoxyd bzw. Natriumoxyd oder Wasser zurückbleibt. Dadurch wird eine größere Oxydationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs erzielt als sie die vorangehende völlige Spaltung eines Sauerstoffmoleküls gestattet, indem allgemein solche Moloxyde schneller zu oxydieren vermögen als Sauerstoff. Daher dient das Natriumperoxyd als Bleichmittel. Man bezeichnet diese bessere Wirkung des Sauerstoffs durch Zwischenbildung einer schneller oxydierenden Verbindung als Sauerstoffaktivierung. Auf Bildung solcher Moloxyde, deren Rein-Herstellung mehrfach gelungen ist, ist auch die bakterizide, luftreinigende Wirkung ätherischer Öle zurückzuführen, des Terpentinöls und des Harzes der Nadelwälder, irrtümlich oft durch Bildung von Ozon gedeutet. Zuweilen ist es in der indirekten Autoxydation neben dem Autoxydator noch eine dritte Substanz, Induktor genannt, die wie ein Katalysator in oft sehr geringen Mengen, also ohne in konstantem oder gar stöchiometrischem Verhältnis zu den beliebigen Mengen des reduzierenden Akzeptors zu stehen, die Reaktion beeinflußt. Der Induktor bildet ebenfalls ein Moloxyd, welches den Sauerstoff zu schnellerer Wirkung auf den Akzeptor vollständig abzuspalten vermag. Solche Induktoren sind die Ferroverbindungen, deren Notwendigkeit für das Blut vielleicht dadurch bedingt wird. Manche Induktoren vermögen den Moloxyd-Sauerstoff auch nur zur Hälfte abzugeben und ein einfaches nicht weiter veränderliches Oxyd mit dem anderen Sauerstoffatom zu bilden, womit dann ihre Wirksamkeit, anders als bei Katalysatoren, zu Ende ist.

Sauerstoffaktivierung.

Oxyde.

Die Oxyde werden nach der Anzahl Sauerstoffatome als Mono-, Di-, Trioxyd bezeichnet. Der Name Peroxyd, auch Superoxyd, kommt nur dem Oxyd mit einer Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen zu. Als Suboxyd, wie allgemein als Subverbindung, Subchlorid usw., bezeichnet man Verbindungen mit ungewöhnlich niedriger Valenz des Metallatoms für andere Elemente, z. B. Calciumsubjodid, CaJ.

Eigenschaften.

Die chemischen Eigenschaften des Sauerstoffs sind die der Luft, nur verstärkt, entsprechend der fünfmal größeren Konzentration, und weil bei der Wärmeentwicklung einer Reaktion der indifferente Stickstoff der Luft die Temperaturerhöhung stark vermindert. Ein glimmender Holzspan entflammt lebhaft im Sauerstoff, was zu seinem Nachweis dient. Schwefel, Kohle, Diamant, Eisen verbrennen darin mit glänzender Lichterscheinung zu Oxyden, wenn man die geringe Anfangsgeschwindigkeit durch einleitendes Erhitzen der festen Körper

Digitized by Google

erhöht, ihren „passiven Reaktionswiderstand“ überwindet. Phosphor absorbiert schnell beim Erhitzen, langsam schon in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur, den Sauerstoff unter Bildung von Phosphorsäureanhydrid P_2O_5, aus welchem bei Gegenwart von Wasser die leichtlösliche Phosphorsäure H_3PO_4 entsteht, was zur gasvolumetrischen Bestimmung des Sauerstoffs benutzt wird. In flüssigem Sauerstoff verbrennt Kohlepulver beim Anzünden explosiv infolge der unvergleichlich größeren Konzentration des Sauerstoffs als in Gasform und trotz der niedrigen Temperatur, so daß man ein Gemisch von flüssiger Luft und, Kohlenstaub (Oxyliquit) vorübergehend als Sprengstoff benutzte.

Wegen der höheren Verbrennungstemperatur, die sich mit Sauerstoff insbesondere wenn er schnell, d. h. unter Druck ausströmt, bei Verbrennung von Wasserstoff, Leuchtgas und vor allem Acetylen im Vergleich zu Luft erzielen läßt, benutzt man ihn mit diesen Heizgasen zur autogenen Schweißung, zum Schmelzen von Eisen, Platin und Iridium. Sauerstoff wird vereinzelt auch zur Atmung den Asthmatikern und Herzkranken empfohlen, ebenso zum schnellen Unschädlichmachen von eingeatmeten Giftgasen, namentlich Kohlenoxyd und Stickoxyd.

31. Ozon = O_3.

Läßt man auf Sauerstoff die dunkle elektrische (Glimm-)Entladung eines hochgespannten Stromes einwirken (Abb. 8), so entsteht eine energiereichere Modifikation, das Ozon, dessen scharfer, zum Husten reizender Geruch ihm den Namen gab (Schönbein 1844). Es entsteht auf demselben Wege, nämlich durch den Ausgleich elektrischer Ladungen, auch in der Atmosphäre, so daß nach Gewittern der Ozongeruch in der Luft oft sehr deutlich ist. Die notwendige Energiezufuhr erfährt der Sauerstoff auch durch Sonnenstrahlen kleiner Wellenlänge, also durch nicht sichtbare (ultraviolette) Strahlung. Man kann daher auch den elektrischen Lichtbogen im glühenden Quecksilberdampf der Quecksilberlampen, der sehr viel ultraviolette Strahlen besitzt, zur Erzeugung von Ozon benutzen, wenn solche Lampe sich im Gehäuse von geschmolzenem Quarz befindet, weil Quarz, anders als Glas, für ultraviolette Strahlung durchlässig ist. Ozon ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Gleichgewicht und verwandelt sich deshalb allmählich wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurück, um so schneller natürlich, je höher die Temperatur ist. Seine Konzentration im Sauerstoff beträgt daher bei der Darstellung nur einige Volumen-Prozent, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Erst bei sehr hoher Temperatur wird es als endotherme Substanz beständig, die aber nach der Bildung beim Übergang auf niedrige Temperatur schnell abzu-

Digitized by Google

schrecken ist, um über die noch hohen Zwischentemperaturen hinweg, bei denen rasch Zerfall eintritt, erhalten zu bleiben. In größerer Konzentration ist Ozon schön blau, ist aber dann explosiv; die dunkelblaue Flüssigkeit des verdichteten Ozons, die bei -125^0 siedet, kann sogar sehr gefährlich detonieren. Ozon kann trotzdem in freiwilligem Prozesse aus Sauerstoff entstehen, z. B. infolge der Autoxydation des Phosphors bei Zimmertemperatur, indem gleichzeitig bei der Bildung von Phosphorsäure mehr als die nötige Energie frei wird, die Sauerstoff bedarf, um

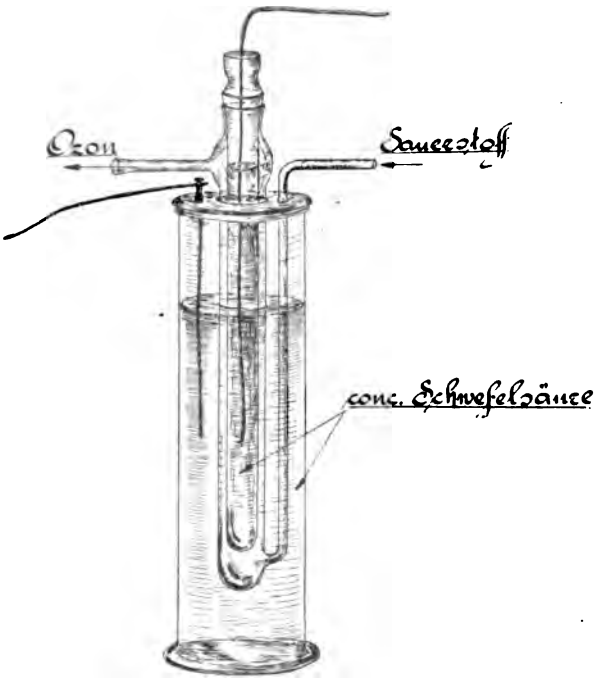


Abb. 8. Ozonisator.

in Ozon, überzugehen; analog ist es bei der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser bei der niedrigen Temperatur flüssiger Luft. Weil die Ozonbildung hier nur gemeinsam mit dem energieliefernden Vorgang stattfindet, der Energiekonsument vom Energieproduzenten abhängig ist, bezeichnet man solche Prozesse als gekoppelte Reaktionen.

Gekoppelte Reaktionen.

Das Volumen des Sauerstoffs vermindert sich bei der Bildung des Ozons, d. h. seine Dichte wächst. Aus dieser Kontraktion, zusammen mit der gebildeten Menge, die analytisch durch chemische Ozonreaktionen festgestellt wird, ergibt sich die Dichte des reinen Ozons zu 24 (H = 1), so daß das Molekulargewicht als die doppelte Dichte = 48 ist, das

Formel.

Digitized by Google

Molekül daher aus 3 Atomen Sauerstoff (Atomgewicht = 16) besteht, seine Bildung also nach der Gleichung erfolgt:

$$3\,O_2 \rightleftarrows 2\,O_3.$$

Infolge des höheren Energiegehalts vermag Ozon die energischsten Oxydationen auszuführen: selbst das edle Silbermetall wird als kompaktes Blech in Ozon sofort geschwärzt, ein Quecksilbertropfen ebenfalls oxydiert, so daß er momentan seine Beweglichkeit verliert. Seiner starken Oxydationswirkung wegen wird Ozon zur Sterilisation von Trinkwasser, zur Desinfektion und zum Bleichen von Farben technisch verwendet.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß bei Erzeugung sehr konzentrierten Ozons auch noch ein Oxozon (O_4) gebildet wird (Harries). Oxozon.

Man bezeichnet Stoffe von gleicher Elementarzusammensetzung aber sehr verschiedenen Eigenschaften, also verändertem Energiegehalt, als allotrope Modifikationen. Diese Allotropieerscheinung findet sich auch noch bei vielen anderen Elementen, z. B. beim Kohlenstoff (Graphit, Diamant, Kohle), beim Phosphor (roter, farbloser, metallischer), beim Schwefel (rhombischer, monokliner, amorpher), beim Arsen, Antimon u. a. So kleine Energiedifferenzen indessen, wie sie bei festen Stoffen Oberflächenverschiedenheiten hervorbringen, z. B. am violetten und roten Eisenoxyd, gelben und roten Quecksilberoxyd (19), also ohne Verschiedenheit in der Kristallform zu bedingen, fallen im allgemeinen nicht unter den Begriff der Allotropie. Allotropie.

32. Wasserstoff = H (Hydrogenium).

Es ist das leichteste Gas, 14,4 mal leichter als Luft; es spielt daher in der Luftschiffahrt eine große Rolle. 1 cbm wiegt 90 g, so daß es einen Auftrieb von 1,2 kg pro Kubikmeter in Luft und damit eine gleichgroße Tragfähigkeit im Luftballon besitzt; denn 1 cbm Luft wiegt 1,290 kg. Infolge seiner geringen Dichte ist seine Diffusionsgeschwindigkeit durch eine poröse Wand sehr groß, die bei allen Gasen umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte ist (Bunsen); das Gasvolumen und die Tragfähigkeit im Ballon nehmen infolgedessen mit der Zeit ab. Durch Verminderung der Porosität, also durch Gummieren der seidenen Ballonhüllen oder durch Anwendung von Aluminium (Schwarz) läßt sich der Verlust reduzieren. Anwendung.

Die Darstellung des Wasserstoffs erfolgt aus seinen Verbindungen, also aus Säuren, Basen und vor allem aus Wasser. Er entsteht technisch als Nebenprodukt bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen unedler Metallsalze an der Kathode, so bei der elektrolytischen Herstellung von Natronlauge und Chlor aus Kochsalz (s. S. 82); ferner aus Säuren durch unedle Metalle (a), oder aus Basen durch Darstellung.

Digitized by Google

manche Metalle oder Metalloide (b) oder schließlich aus Wasserdampf, indem man diesen über glühendes Eisen leitet (c).

Beispiele: a. $H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + 2H$
b. $4NaOH + Si = SiO_4Na_4 + 4H$
c. $4H_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 8H$.

Das Wasserstoff-Kation der Säuren braucht zur elektrischen Entladung im allgemeinen eine größere Spannung als ein Kation der edlen Metalle Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin, Gold, aber eine geringere als die anderen, unedlen Metalle Zinn, Nickel, Wolfram, Eisen, Zink, Aluminium, Magnesium, Baryum, Natrium, Kalium usw. Dementsprechend wird durch die unedlen Metalle aus den Wasserstoffion-Verbindungen, den Säuren, und aus Wasser der Wasserstoff entladen und als Gas entwickelt, indem sie selbst unter Entbindung des Energieüberschusses in Metallionen (Salze) übergehen. Die Anordnung der Elemente nach der Spannung der elektrischen Energie, die sie unter bestimmten Vergleichsverhältnissen zur elektrischen Entladung ihrer Ionen, d. h. zur Abscheidung aus ihren Ionen benötigen, und die als Arbeit beim umgekehrten Prozeß der Bildung von chemischen Verbindungen dieser Elemente sich gewinnen läßt, nennt man die Spannungsreihe. Man bezeichnet den Teil der Elemente, der positiver ist als Wasserstoff, als unedel, den negativeren Teil als edel. Die Strommenge, welche zur Abscheidung oder Auflösung, allgemein zum elektrischen Umsatz eines Stoffes, erforderlich ist, der andere der beiden Faktoren im Produkt der elektrischen Energie (= Spannung × Strommenge), ist für je 1 Gramm-Äquivalent aller Stoffe identisch = 96540 Coulomb (Faraday) = 1 F. Hiernach wird im gleichen Stromkreis der Elektrolyse die gleiche Anzahl Valenzen der verschiedensten Stoffe gleichzeitig gelöst oder gebunden, allgemein umgesetzt, also durch 1 F z. B. 1 g = 11,2 Liter Wasserstoff und 8 g = 5,6 Liter Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Hg gemessen); 107,9 g Silber; 200 g Quecksilber aus Mercuronitrat ($Hg^{I}NO_3$); aber nur 100 g Quecksilber aus Mercurichlorid ($Hg^{II}Cl_2$). Die genauesten Messungen von Strommengen erfolgen daher auf diesem Wege, durch Bestimmung der umgesetzten Stoffmengen im Stromkreise mit Hilfe vom Voltameter oder Coulombmeter.

Spannungsreihe der Elemente.

Faradays Gesetz.

Als billigstes Material zur technischen Darstellung des Wasserstoffs benutzt man das Wassergas, das zu Heizzwecken aus Wasserdampf durch glühenden Koks gewonnen wird: $H_2O + C = H_2 + CO$, und aus gleichen Volumen von Wasserstoff und Kohlenoxyd besteht; das Kohlenoxyd CO wird aus diesem Gasgemenge durch erhitzten gelöschten Kalk unter erneuter Wasserstoffentwicklung und Bildung von kohlensaurem Kalk herausgenommen:

$$CO + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2.$$

Digitized by Google

Auch wird zur Darstellung von Wasserstoff Acetylen als endotherm gebildetes Gas durch anfängliches Erhitzen zur freiwilligen Zersetzung gebracht, wobei sehr feiner Ruß als wertvolles Nebenprodukt zur Herstellung chinesischer Tusche gewonnen wird: $C_2H_2 = C_2 + H_2$.

Eigenschaften.

Der Siedepunkt flüssigen Wasserstoffs, -253^0, liegt nur 20^0 über dem absoluten Nullpunkt, dem tiefsten nach der Wärmelehre möglichen Temperaturpunkt (11). Erst in seiner Nähe zeigt das Wasserstoffgas Abweichungen von der gesetzmäßigen gleichartigen Volumenabhängigkeit von Temperatur und Druck, so daß man die Temperaturausdehnung des Wasserstoffs zur Grundlage der Thermometrie macht. Nur Helium hat einen noch niedrigeren Siedepunkt, -269^0; Wasserstoff erstarrt bei -259^0.

Metalllösung

Manche Metalle absorbieren Wasserstoff in größeren Mengen, z. B. Palladium bis zum 1000fachen Betrage des eigenen Volumens, ohne daß dies im stöchiometrischen Verhältnis geschieht, also zu einer reinen chemischen Verbindung führt. Aus der kontinuierlichen Änderung des Verhältnisses von absorbierter Gasmenge zum Druck des Gases, das nach dem Gesetze von Henry für einfache Lösungen konstant ist, schließt man auf eine feste Lösung des Wasserstoffs in den Metallen, wahrscheinlich als Verbindung, aber unter Spaltung seiner Molekeln in Atome.

Spektrum.

Die scharf definierten Lichtarten, die glühender Wasserstoff aussendet, und die durch Entladungen im evakuierten Plückerrohr als rote α-, blaugrüne β-, blaue γ- und violette δ-Linie im Spektralapparat sich zeigen, werden zu Messungen optischer Konstanten im homogenen Licht, also zur Bestimmung von Lichtbrechung (Refraktometrie), Lichtdrehung, d. h. Drehung der Ebene polarisierten Lichts (Polarimetrie) und von Lichtstreuung (Dispersionsmessung) benutzt.

Flamme und Brennbarkeit.

Wasserstoff ist ein in Luft brennbares Gas, wobei es mit dem Sauerstoff der Luft Wasser bildet. Da aber die Flamme nur eine Lichtentwicklung darstellt, als Begleiterscheinung einer mit Wärmeentbindung verknüpften chemischen Gasreaktion, so ist die Brennbarkeit nur eine relative Eigenschaft, und Luft oder Sauerstoff brennt ebenso in Wasserstoff wie umgekehrt. Die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung ist sehr groß, 34,5 große Kalorien für 1 g Wasserstoff; es vereinigen sich daher die für Wasserbildung berechneten Gasmengen im Verhältnis von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff mit Explosion (Knallgas), und zwar oberhalb 100^0 zu 2 Volumen Wasserdampf, die sich bei niedrigerer Temperatur als Flüssigkeit kondensieren, entsprechend der Molekulargleichung: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Im gleichen Volumenverhältnis (2 : 1) entstehen natürlich auch die beiden Gase durch die Elektrolyse von Wasser (4). Weil die Knallgasflamme keine in-

Knallgas.

Digitized by Google

differenten anderen Gase enthält, sondern nur Wasserstoff, Sauerstoff und ihr Produkt, den Wasserdampf, so ist sie nur klein, ihre Temperatur aber hoch, etwa 2500°. Sie wäre aber noch um einige 1000° höher, wenn sich Knallgas bei höherer Temperatur noch zu Wasser verbinden könnte. Das Gleichgewicht des Wasserdampfes mit seinen Bestandteilen liegt indessen bei atmosphärischem Druck so, daß bei 2000° bereits 0,5 Proz., bei 2500° schon 4 Proz. Knallgas unverbunden bleiben. Früher wurde es zur Intensivlicht-Erzeugung benutzt durch Erhitzung von festen nicht flüchtigen Substanzen, deren Strahlung bei hoher Temperatur sehr stark wächst: es war das Kalk- und Zirkonlicht für Projektionslampen, die aber jetzt durch Bogenlicht ersetzt sind. Die hohe Temperatur und relativ kleine Gasmenge in der Flamme bedingt große Explosionsgeschwindigkeit des Gases, so daß in einem besonders konstruierten Hahn (Daniell) Sauerstoff und Wasserstoff erst an der Entzündungsstelle zusammentreten dürfen, nicht wie im Bunsenbrenner, wo das Leuchtgas und die Luft zur guten Durchmischung schon vorher im Mischrohr des Brenners sich vereinigen.

Auch mit dem Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich der Wasserstoff unter Wasserbildung, wenn bei diesem Vorgang mehr Energie frei wird, als zur Entziehung des Sauerstoffs, d. h. zur Reduktion der Oxyde zu Metallen, aufzuwenden ist. Man benutzt dies zur Darstellung reiner Metalle (S. 39).

Hydroperoxyd.

Bei der Oxydation von Wasserstoff in Sauerstoff bildet sich primär ein Peroxyd, das Hydroperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd, $H_2 + O_2 = H_2O_2$, das nur bei Abkühlung der Wasserstoffflamme, z. B. an einem Eisstück, zu erhalten ist, bei der höheren Temperatur der ungekühlten Flamme sich aber, wie die Moloxyde allgemein, mit dem Akzeptor weiter umsetzt zu Wasser: $H_2O_2 + H_2 + 2H_2O$, so daß das Zwischenprodukt nicht wahrgenommen wird. Bei stiller elektrischer Entladung durch ein Gemisch von Sauerstoff mit großem Überschuß von Wasserstoff unter starker Kühlung wird Hydroperoxyd als Hauptprodukt erhalten, ein weiterer Beweis, daß das Primärprodukt der Autoxydation ein Moloxyd ist. Als Stufenregel bezeichnet man diese Gesetzmäßigkeit des allmählichen Verlusts an freier Energie durch mehrere chemische Reaktionen über unbeständige Zwischenstufen hinweg unter Verlust jeweils geringer Energiemengen bis zur beständigsten Endstufe, zum Gleichgewicht.

Stufenregel.

Das Wasserstoffsuperoxyd (Thenard 1818) wird dargestellt aus Peroxyden, z. B. aus Natriumperoxyd mit Wasser:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH,$$

oder aus Baryumperoxyd mit Säure:

$$BaO_2 + 2HCl = H_2O_2 + BaCl_2,$$

Digitized by Google

und wird durch Destillation im Vakuum gereinigt, eine 30 proz. Lösung heißt im Handel „Perhydrol". Da es im Ungleichgewicht ist, so zerfällt es freiwillig in Wasser und Sauerstoff, der daher gegen Reduktionsmittel stärker oxydierend, nicht nur schneller als atmosphärischer Sauerstoff wirken muß. Hydroperoxyd oxydiert deshalb stark und bleicht Farben ohne schädliche Nebenwirkung, da sich nur Wasser als Endprodukt bildet, so daß es technisch zum Aufhellen von Haaren, Federn, Schildpatt und Elfenbein und zur Desinfektion verwendet wird. Die freiwillige Zersetzung wird katalytisch durch sehr viele Stoffe, besonders Edelmetalle, speziell Platin, auch durch manche fein verteilte Metalloxyde wie Braunsteinpulver (MnO_2), ebenso durch Alkalien stark beschleunigt. Es muß daher in ganz glatten, zweckmäßig paraffinierten Flaschen aufbewahrt werden, am besten in schwachsaurer Lösung.

33. Wasser = H_2O.

Die Erdoberfläche ist zu mehr als drei Viertel mit Wasser bedeckt. Meerwasser.
Die natürlichen Wässer enthalten gelöste Stoffe, die der Erde und Luft entstammen. Im Ozean ist etwa 3,5 Proz. Salz, nach Clarke so viel, daß es Deutschland mit einer 35 km hohen Salzschicht bedecken könnte. Das Kochsalz reichert sich im Meer an, weil der Boden und seine Vegetation wohl das Kalium der verwitternden Mineralien (z. B. des Feldspats) adsorbiert und verbraucht, nicht aber oder nur in geringem Maße das Natrium, das noch dazu von den Tieren abgeschieden in die Flußläufe und das Meer gelangt. Bei dem großen natürlichen und langsamen Destillationsprozeß, dem durch Verdunstung das Meer unterliegt, bleiben, wie bei der schnellen Destillation im Laboratorium, die nicht flüchtigen Salze im Rückstand. Im Mittelmeer mit großer Verdunstung sind bereits 3,8 Proz., im Toten Meer aber 22 Proz. Salz. Wird ein Meeres- Salzlager.
becken vom regelmäßigen erneuten Zufluß des Destillats, nämlich von den vom Regen gespeisten Bächen und Flüssen abgeschlossen, so bilden sich durch völlige Verdunstung Salzlager, wie in Staßfurt. Sie enthalten schichtenweise, nach ihrer Löslichkeit abgeschieden, Gips und Anhydrit (d. i. wasserfreier Gips) sowie die leicht löslichen Meersalze, nämlich Steinsalz und, in der obersten leichtest löslichen und daher zuletzt abgeschiedenen Schicht, die in geringerer Menge auftretenden Magnesium- und Kaliumverbindungen der sog. Staßfurter Abraumsalze: Carnallit, Kainit, Sylvin u. a. Meistens fehlen aber in anderen Salzlagern diese letzteren leichtest löslichen Salzschichten, weil sie zufolge Ablaufs der letzten Mutterlaugen in Verlust gerieten.

Enthalten die Wässer heilkräftige Stoffe, wie das Eisen der Stahl- Heilquellen.
bäder, das Lithium (in Baden-Baden), Arsen (Levico, Roncegno, Dürkheim) oder Radium bezw. Radiumemanation (Joachimsthal, Gastein, Baden), das

Digitized by Google

Magnesiumsulfat und Natriumsulfat der Bitterwässer (Friedrichshall), den Schwefelwasserstoff der Schwefelbäder (Aachen, Weilbach), oder Kochsalz (Nauheim), das besonders in den Solen Verwendung findet (Kreuznach), oder entsprudeln die Wässer heiß dem Boden (Baden-Baden, Wiesbaden, Karlsbad, Geysir), so werden sie als Heilquellen, die letzteren speziell als Thermalquellen bezeichnet. Kohlensäurehaltige Wässer heißen Säuerlinge. Wasser vermag nämlich etwa sein gleiches Volumen Kohlensäuregas zu lösen und unter dem Druck der Erdrinde mehr, entsprechend dem Henryschen Gesetz proportional dem Drucke steigend. Bei der Entlastung davon an der Erdoberfläche wird der Gasüberschuß dann sprudelnd und aufschäumend oder auch nur perlend abgegeben. Von anderen Gasen löst sich noch mehr im Wasser, so von Ammoniak etwa 1000 Volumen bei 0°, meist unter Wärmeentwicklung, so daß nach dem Satze von Aktion und Reaktion beim Erwärmen umgekehrt das Gas wieder abgegeben wird.

Henrys Gesetz der Löslichkeit.

Fast alle natürlichen Wässer enthalten Kalk, indem die Kohlensäure der Luft den in der Natur weit verbreiteten und unlöslichen Kalkstein in lösliches Calciumhydrokarbonat oder-bikarbonat $Ca(HCO_3)_2$ umwandelt:

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \underset{\text{heiß}}{\overset{\text{kalt}}{\rightleftharpoons}} Ca(HCO_3)_2.$$

Solches Wasser gibt bei der Benutzung als Kesselspeisewasser in der Wärme die Kohlensäure wieder ab, wodurch unlösliches Calciumkarbonat $CaCO_3$ sich zurückbildet und als Kesselstein ausfällt. Besonders gefürchtet ist der Kesselstein, wenn er noch gipshaltig ist, weil der Gips sich nur langsam bei Verdampfung und Sättigung aus dem Wasser abscheidet, dadurch steinhart an der Kesselwand haftet und nur durch starkes Klopfen entfernt werden kann.

Kesselstein.

Kalkhaltiges Wasser heißt hart, weil es mit Seife, dem fettsauren Natron oder Kali, keinen Schaum gibt infolge Bildung unlöslichen fettsauren Kalks, im Gegensatz zu kalkfreiem Wasser, das leicht Schaum erzeugt und sich dadurch beim Waschen weich anfühlt. Zur Bestimmung des Kalkgehalts im Wasser benutzt man daher auch eine Seifenlösung bestimmten Seifengehalts, deren Verbrauch in Kubikzentimetern, bis Schäumen beim Schütteln des Wassers durch einen kleinen Überschuß an Seife bemerkbar wird, die konventionellen „Härtegrade" angibt. Gereinigt wird das Wasser von Kalksalzen durch doppelte Umsetzung mit gelöschtem Kalk $Ca(OH)_2$ und mit Soda Na_2CO_3 zu einem unlöslichen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der sich absetzt, und leicht löslichem Glaubersalz (Na_2SO_4), das aus dem Gips ($CaSO_4$) entsteht:

Härte des Wassers.

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O.$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Digitized by Google

Absolut reines Wasser, frei auch von Kohlensäure, schmeckt fad und zeigt so gut wie keine Leitfähigkeit für den elektrischen Strom, ein Würfel von 1 qcm Querschnitt leitet den Strom schlechter als ein Quecksilberprisma gleichen Querschnitts von 1 Million km Länge. Als ausgezeichnetes Dielektrikum, noch 80 mal besser als Luft, vermag es daher die weitgehende elektrolytische Dissoziation vieler gelöster Stoffe (Elektrolyte) unter Bildung geladener Ionen zu begünstigen. Sein Gefrierpunkt unter atmosphärischem Druck gilt als Nullpunkt der thermometrischen Temperaturskalen nach Celsius und Réaumur, sein normaler Siedepunkt ist der zweite Fixpunkt, welcher der Gradzahl 100 bezw. 80 der beiden Skalen entspricht. Eigenschaften.

Da Wasser eine der wenigen Substanzen ist, die beim Erstarren sich ausdehnen, ihr Volumen vermehren, beim Schmelzen sich zusammenziehen, so wird nach dem „Satz vom kleinsten Zwange" (S. 44) durch Druck das Erstarren hintangehalten, das Schmelzen begünstigt; für je eine Atmosphäre Überdruck liegt der Schmelzpunkt um 0,008° unter 0°, während für die meisten anderen Substanzen der Schmelzpunkt durch Druck erhöht wird. Eis hat daher ein größeres Volumen als Wasser, d. h. ein geringeres spez. Gewicht (= 0,9167 bei 0°; H_2O = 0,9999), so daß es auf dem Wasser schwimmt und das darunterliegende Wasser vor der atmosphärischen Abkühlung, und damit Flüsse und Teiche vor völligem Ausfrieren schützt. Die Ausdehnung des Wassers beim Erstarren fördert wesentlich die Verwitterung und Zerklüftung der Gesteine, die oberflächlich und in Spalten Wasser enthalten, und trägt daher zur Bildung der Ackerkrume bei und zu ihrer natürlichen Versorgung mit dem Kali des Gesteinsfeldspats. Wasser hat bei 4° seine größte Dichte, d. i. Masse in der Volumeneinheit, die als Grundlage des spez. Gewichts der Stoffe = 1 gesetzt wird.

Der Dampfdruck des Wassers steigt logarithmisch mit der Temperatur, beträgt bei 100° 1 Atm., bei 120° aber schon 2 Atm., bei 200° 15, bei 300° 86, bei 370° etwa 200 Atm. — Dies ist der kritische Druck des Wasserdampfes bei dieser seiner kritischen Temperatur. — Hier haben sich also Dampf und Flüssigkeit in ihrer Dichte bis zum Gleichwerden genähert, so daß ihr Grenzmeniskus verschwindet und keine Dampfblasenentwicklung in der Flüssigkeit, kein Sieden mehr zu beobachten ist. Im kritischen Punkte werden also Dampf und Flüssigkeit in ihren Eigenschaften identisch.

Die Änderung des Siedepunktes von Wasser mit geändertem Druck kann als Ersatz des Barometers zur Höhenbestimmung dienen. Feuchte Luft ist leichter als trockene, weil Wasserdampf spez. leichter ist als Luft; niedriger Barometerstand zeigt daher zumeist größeren Feuchtigkeitsgehalt, Neigung zum Regnen an. Jeder Temperatur entspricht ein be-

Digitized by Google

stimmter Dampfdruck, der Sättigungsdruck. Die zum Sättigungsdruck von einer Atm. gehörige Temperatur ist der Siedepunkt. Man nennt daher Wasserdampf von atm. Druck bei seiner Siedetemperatur gesättigt; überhitzter Dampf ist der über seinen Siedepunkt hinaus auf höhere Temperatur erhitzte. In der Ruhe sättigt sich die Luft mit Wasserdampf bis zu seinem Partialdruck, der herrschenden Temperatur entsprechend, der bei 0° noch 4 mm Quecksilbersäule beträgt. Durch Diffusion und Temperaturunterschiede in der Atmosphäre bleibt die Luft aber ungesättigt, trockene Luft ist nur zu etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$, feuchte Luft zu $^2/_3$ gesättigt. Chemisch gebundenes Wasser, z. B. Kristallwasser, hat geringere Tension als freies; man entzieht daher der Luft und anderen Stoffen ihr Wasser durch hygroskopische Substanzen, Trockenmittel, die das Wasser binden, z. B. Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure, zumeist in abgeschlossenen Gefäßen, den Exsikkatoren, wie sie in chemischen Laboratorien viel benutzt werden (S. 6). Zerfließlich ist ein Stoff, wenn seine gesättigte wäßrige Lösung einen kleineren Wasserdampfdruck hat, als der atmosphärische Wasserdampf, so daß dieser von der gesättigten Lösung aufgenommen wird. Umgekehrt tritt in trockener Luft Verwitterung kristallwasserhaltiger Stoffe unter Wasserverlust ein.

Hygroskopische Stoffe.

Verwitterung.

Die spez. Wärme des Wassers — so nennt man die zur Erhöhung seiner Temperatur von 0 auf 1° oder auch von 15 auf 16° benötigte und, auf das Gramm als Gewichtseinheit bezogen, als kleine Calorie (cal) bezeichnete Wärmemenge — ist größer als die der meisten anderen Stoffe. Die große Menge Wasser des menschlichen Körpers, der 63 Proz. davon enthält, trägt daher wie ein Thermoregulator wesentlich zu seiner Temperaturkonstanz (37°) bei, deren geringe Überschreitung bereits Fiebererscheinungen bedingt. Der 1000fache Betrag der kleinen Calorie, also der für 1 kg Wasser benötigte, heißt große Calorie (Cal.). Die zur Verdampfung von 1 kg Wasser von 100° C benötigte Wärme, die „latente" Verdampfungswärme, ist ebenfalls sehr groß = 540 Cal, so daß der Wasserdampf als Wärmespeicher und zum Heizen dient; denn 1 kg Dampf gibt mit 5,4 kg Eiswasser 6,4 kg Wasser von 100°. Auch das Schmelzen des Eises bedarf großer Wärmezufuhr, die „latente" Schmelzwärme beträgt 80 cal/g, so daß Eis als Konservierungsmittel dient, indem es größere Stoffmengen auf 0° zu erhalten und dadurch Fäulnisprozesse sehr zu verlangsamen vermag.

Wasser ist schon in mäßiger Schichtdicke von blauer Farbe; das hexagonal kristallisierte Eis ist noch dunkler blau, was an Gletschern sehr deutlich wird. Die häufige grüne Farbe des Wassers ist durch gelbstichige pflanzliche Stoffe oder auch mineralische — Eisenoxydhydrat — in feinverteilter Kolloidform bedingt.

Digitized by Google

34. Stickstoff = N (Nitrogenium) und die übrigen indifferenten Gase der Atmosphäre = He, Ne, Ar, Kr, Xe.

Vorkommen und Assimilation.

Stickstoff, franz. Azote (= Az) genannt, weil das Gas den Atmungsprozeß der Tiere nicht unterhält, ist zu etwa 78 Vol.-Proz. in der trockenen Atmosphäre neben 21 Proz. Sauerstoff, 1 Proz. Argon und 0,03 Proz. Kohlensäure. Stickstoff hat als wesentlicher Bestandteil des Eiweißes einen wichtigen Anteil am Aufbau und Stoffwechsel des tierischen und pflanzlichen Organismus. Er ist daher besonders im Muskel und Nerv, wie im Samen enthalten.

Nur wenige Pflanzengattungen, z. B. die Leguminosen, also Hülsenfrüchte und Klee, vermögen den Elementarstickstoff der Luft dtrekt zu assimilieren durch Mitwirkung bestimmter Bakterien in den Wurzelknötchen der Pflanzen (Hellriegel). Abgesehen von dieser „Gründüngung" wird dem Pflanzenboden der notwendige Stickstoff zum Eiweißaufbau künstlich in Form von Ammoniak- oder Salpetersäurederivaten zugeführt. Der Guano und Salpeter sind die natürlichen Kunstdünger dieser Art, die an der Westküste Südamerikas — Chile, Peru — gefunden werden. Sie sind das Produkt der Verwesung von Eiweißstoffen der Tierexkremente, die bei Gegenwart von Kochsalz u. a. und unter Mitwirkung nitrifizierender Bakterien stattgefunden hat. Den Stickstoff der Luft für landwirtschaftliche Zwecke und für die chemische Industrie nutzbar zu machen, ist erst in neuester Zeit gelungen durch seine Überführung in Salpeter, in Ammoniak und in „Kalkstickstoff". Ein Verlust an gebundenem Stickstoff, wie ihn die Zerstörung von Kalisalpeter oder von organischen Nitroprodukten bei der Explosion von Schießpulver und Sprengstoffen für die Kultur mit sich bringt, oder auch der Eiweißverlust bei der Schwemmkanalisation ohne Rieselfelder ist daher nicht mehr wie früher unersetzlich.

Luftsalpeter.

Stickstoffassimilation. Zwecks Salpeterherstellung aus Luft wird durch hochgespannten Wechselstrom zwischen gekühlten Elektroden ein Lichtbogen erzeugt und durch elektromagnetische Kräfte zur großen schmalen Scheibe verblasen (Birkeland und Eyde). Senkrecht dazu wird der vorgewärmte Luftstrom hindurchgedrückt, von dem ein Teil dadurch für einen Augenblick auf hohe Temperatur gelangt, aber auch ebenso schnell wieder sich abkühlt, „abgeschreckt" wird. Mit steigender Temperatur wird Stickoxyd NO als endotherme Verbindung beständiger, es bildet sich daher aus Luft im Lichtbogen, bei 3000° zu etwa 4 bis 5 Vol.-Proz., ohne bei rascher Abkühlung wieder zu zerfallen. Aus dem Stickoxyd bildet sich vielmehr nach dem Abkühlen unterhalb 600° an der Luft braunes Stickstoffdioxyd: $NO + O = NO_2$, das mit Kalk ein Gemenge von Calciumnitrit und -nitrat gibt, oder mit Luft und Wasserdämpfen in Absorptionstürmen zu verdünnter

Digitized by Google

Salpetersäure sich oxydiert. Durch Neutralisation der Säure mit Kalk entsteht dann daraus der Kalksalpeter, der als Stickstoffdünger dient:

$$4NO_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca(NO_2)_2 + Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$2NO_2 + O + H_2O = 2HNO_3; 2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Synthese des Ammoniaks.

Die Darstellung von Ammoniak NH_3 aus dem Stickstoff der Luft geschieht dadurch, daß die an sich außerordentlich langsame Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff bei etwa 500° bis zum Gleichgewicht (von einigen Vol.-Proz.) durch einen Katalysator — Osmium, Wolfram, Uran, Eisen in Gegenwart von Alkali — beschleunigt wird (Haber). Bei noch niederen Temperaturen, bei denen das Gleichgewicht der exothermen Reaktion für größere Ausbeuten an Ammoniak günstiger wäre, ist die Reaktionsgeschwindigkeit trotz Anwendung der genannten Katalysatoren zu gering. Nach dem Satze von kleinsten Zwange wird aber auch durch Druck (praktisch etwa 200 Atm.) die Ausbeute erhöht, das Gleichgewicht zwischen den Gasen im Sinne der Volumenverminderung von 4 Mol auf 2, also nach der rechten Seite der Gleichung verschoben: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. Das entstehende Ammoniak aber wird bei Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur unter diesem Drucke gleichzeitig verflüssigt, dadurch aus den Reaktionsgasen fortdauernd herausgeschafft und damit neues Ammoniak nachgebildet.

Kalkstickstoff.

„Kalkstickstoff" entsteht aus Stickgas, wenn es in Calciumcarbid bei etwa 1000—800° eingeleitet wird (Frank-Caro), das man durch Zusätze von Chlor- und Fluorcalcium bei diesen Temperaturen zum Erweichen bringt und dadurch reaktionsfähiger macht. Dabei bildet sich neben Kohle Calciumcyanamid CN_2Ca, das als Dünger sich mit dem Wasser des Bodens allmählich umsetzt zu kohlensaurem Calcium unter Ammoniakentbindung:

$$C_2Ca + N_2 = C + CN_2Ca; \quad CN_2Ca + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

Nitridstickstoff.

Ein erst im Werden begriffenes Verfahren (Serpek) benutzt die „ergänzende Verwandtschaft" von Stickstoff und Kohle zu Tonerde (Al_2O_3), um ein Aluminiumnitrid bei 1800° zu erhalten, das mit Wasserdampf Ammoniak neben Tonerde bildet, die dann in den Prozeß zurückgeht:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO; \quad 2AlN + 3H_2O = Al_2O_3 + 2NH_3.$$

Edelgase.

Stickgas erhält man aus der Luft durch ihre fraktionierte Destillation oder durch Absorption ihres Fünftels Sauerstoff mit chemischen Mitteln, glühendem Kupfer oder Eisen, jedoch verunreinigt mit den Edelgasen der Luft: Helium, Argon, Neon, Krypton und Xenon. 0,94 Vol.-Proz. oder 1,3 Gew.-Proz. Argon sind in der Atmosphäre enthalten, die übrigen Gase nur in Spuren. In 1 cbm Luft sind etwa 4 ccm Helium, 12 ccm Neon, 0,05 ccm Krypton und 0,006 ccm Xenon.

Digitized by Google

Da das Argon um die Hälfte spez. schwerer ist als reiner Stickstoff, wie man ihn aus seinen chemischen Verbindungen, z. B. durch Erhitzen von Ammonnitrit darstellt — $NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$ —, so führte die Differenz der spez. Gewichte des aus Luft und aus chemischen Verbindungen gewonnenen Stickstoffs zur Entdeckung des Argons (Rayleigh 1892), welche die der anderen Edelgase im Gefolge hatte (Ramsay 1898). Neon, Krypton und Xenon werden durch fraktionierte Destillation flüssigen Rohargons gewonnen. Helium, das seinem Vorkommen in der Sonne den Namen verdankt und auch in anderen Fixsternen spektral-analytisch nachgewiesen ist, entwickelt sich beim Erhitzen aus radiumhaltigen Uranmineralien, wie Fergusonit, Cleveit und dem Uranpecherz, in denen es, wie man vermutet, durch Zerfall der darin enthaltenen radioaktiven Elemente als Träger von deren α-Strahlung entstanden ist.

Das Argon gewinnt man aus den schwerer flüchtigen Rückständen der flüssigen Luft durch Absorption des noch vorhandenen Sauerstoffs und Stickstoffs mit glühendem Magnesium unter Bildung von Oxyd MgO und Nitrid Mg_3N_2, auch mit Calciumcarbid unter Cyanamidbildung u. a., oder durch elektrische Entladungen in Gegenwart von Alkali, mit dem sich hierbei Stickstoff und der im Überschuß zugeführte Sauerstoff zu Nitrit und Nitrat verbinden.

Die Edelgase zeigen noch mehr als Stickstoff chemische Indifferenz, so daß ihr relatives Atomgewicht, die kleinste Menge, mit welcher ein Element in das Molekül einer Verbindung eintritt, nicht sicher bekannt ist: sie verbinden sich mit keinem der bekannten Elemente, was dem Argon seinen Namen schuf. Sie leiten aber den Schall normal, und daraus ergibt sich für sie als Verhältnis der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen, $C_p : C_v = 5 : 3$, der theoretisch größtmögliche Wert, und daraus der Schluß, daß ihr Molekül einatomig ist, daß es keine wärmeabsorbierende Innenbewegung von Atomen hat, da durch solche Innenbewegung C_p und C_v gleichmäßig wachsen, der Bruch also kleiner werden müßte. Auch dem Quecksilberdampf, dessen Molekül sich aus der Dampfdichte als einatomig ergibt, kommt normale Schalleitung zu. Aus demselben Grunde hat man dem Xenon mit dem Molekulargewicht 130 diese selbe Zahl auch als Atomgewicht zuerteilt, es ist, abgesehen von der radioaktiven Gasemanation, dem Niton (42), das schwerste der Edelgase; dem Krypton gibt man analog den Wert 83, dem Neon den Wert 20, dem leichtesten Teil des verflüssigten Rohargons, während Helium mit dem Mol.-Gewicht = Atomgewicht = 4 nach Wasserstoff das leichteste Gas ist, und erst bei $-268{,}5^0$, also kaum 5^0 über dem absoluten Nullpunkt siedet. Stickstoff siedet bei

Digitized by Google

— 196° und wird bei — 211° fest. Helium wird daher für tiefste Temperaturen als Füllung von Thermometern anstatt Luft verwendet, die bei — 190°, in der Nähe ihrer Verflüssigung, schon um 1° falsche Werte zeigt.

Mangels irgendwelcher chemischen Charakteristik dient das Linienspektrum der Edelgase im Plückerrohr zur Identifizierung, das unter veränderten Drucken, unter denen das Gas steht, jeweils nur ganz bestimmte Linien erkennen läßt, deren Gesamtheit beim Argon als rotes, bzw. blaues, weißes und grünes Spektrum bezeichnet wird. Für das Helium ist das Licht von der Wellenlänge 587,6 $\mu\mu$ ($1\,\mu\mu = 10^{-6}$ mm) charakteristisch, das als Linie D_3 in den Fraunhoferschen Linien des Sonnenlichts bezeichnet wird, während der gelben Natriumlinie der sehr naheliegende Wert 589,6 $\mu\mu$ zukommt. Für Neon sind orange Linien, für Krypton und Stickstoff grüne, für Xenon blaue Linien charakteristisch.

35. Stickstoffverbindungen.

Stickoxyd. Stickdioxyd. Stickstofftetroxyd.

Das erwähnte farblose Stickoxyd NO tritt unterhalb 600° mit Sauerstoff zum braunroten Stickdioxyd NO_2 zusammen in exothermem Vorgange, der also bei niederer Temperatur weitergehend, und zwar bei 150°, quantitativ verläuft. Bei noch niedrigerer Temperatur, unterhalb 140°, quantitativ unterhalb 0°, entsteht durch Zusammentritt von 2 Molekeln Stickdioxyd das farblose Stickstofftetroxyd N_2O_4, wieder exotherm: es ist unterhalb 26° flüssig, unterhalb — 10° fest. Stickstofftetroxyd bildet wie Stickstoffdioxyd mit Wasser ein Gemenge von Salpetrigsäure und Salpetersäure, mit überschüssigem Sauerstoff nur Salpetersäure. Das braune stark giftige Dioxyd NO_2 entsteht auch durch Reduktion von Salpetersäure HNO_3 und durch Sauerstoffaufnahme aus Stickoxyd NO, das ebenfalls bei der Reduktion von Salpetersäure und auch Salpetrigsäure HNO_2 sich bildet. Beim Bruch von Salpetersäure-Ballons sind daher schon häufig durch Stickstoffdioxydbildung infolge Reduktionsprozesses der Salpetersäure durch die organischen Verpackungsstoffe Stroh und Holz tödliche Vergiftungen hervorgerufen worden.

Lachgas.

In anderem atomistischen Verhältnisse als im Stickoxyd, im Stickdioxyd und -tetroxyd befindet sich Stickstoff und Sauerstoff im Stickoxydul N_2O, dem Lachgas (Davy), das aus Ammonnitrat durch Erhitzen entsteht: $NH_4NO_3 = H_2O + N_2O$, und seinen Namen der physiologischen rauscherzeugenden Wirkung verdankt; es wurde früher, mit Luft gemischt und als Anästhetikum (Betäubungsmittel) eingeatmet, bei zahnärztlichen Operationen verwendet. Es ist eine endotherme Verbindung, die sich ebensowenig wie Stickoxyd aus den Komponenten bei

Digitized by Google

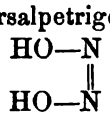
gewöhnlicher Temperatur gewinnen läßt, im Gegenteil leicht den Sauerstoff an reduzierende Stoffe unter Energieentwicklung abgibt und daher noch stärker als Sauerstoff oxydiert, auch wie dieser einen glimmenden Span zur Flamme entfacht. Es erscheint nur der Formel nach als Anhydrid der untersalpetrigen Säure $N_2O_2H_2$, aus welcher es unter Wasseraustritt auch sich bildet, ohne daß aber der rückläufige Prozeß möglich ist wie bei wirklichen Säureanhydriden. Eine zweite Verbindung gleicher Zusammensetzung und gleicher Molekulargröße wie Untersalpetrigsäure bezeichnet man als Nitramid, $NO_2.NH_2$. Man faßt auch wohl nach einer hypothetischen Vorstellung die beiden gleichteiligen Stoffe — Isomere — nicht als strukturisomer auf, d. h. durch Bindungsart der einzelnen Elemente verschieden, sondern als raumisomer oder stereoisomer mit räumlich verschiedener Stellung der gleich gebundenen Atome, welche z. B. durch die geänderte Entfernung der beiden OH-Gruppen die verschieden schwere Wasserabspaltung der beiden Verbindungen deutet.

Untersalpetrige Säure

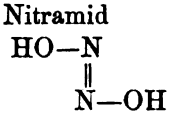
Untersalpetrige Säure.

Strukturisomer.

Stereoisomer.



Nitramid



mit leichter Wasserabspaltung; die Wassersabpaltung gelingt schwer.

Die Salpetersäure HNO_3 ist die wichtigste Stickstoffverbindung, die aus natürlichem Nitrat, dem Chilesalpeter, mit nicht zu konzentrierter Schwefelsäure sich bildet:

Salpetersäure.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Der Rückstand, das entstehende Mononatrium- oder primäre oder saure Natriumsulfat, dient noch zur Herstellung von Salzsäure aus Kochsalz:

$$NaCl + NaHSO_4 = HCl + Na_2SO_4.$$

Im Vakuum oder besser im lebhaften Luftstrome wird die verdünnte Säure zu fast reiner Salpetersäure konzentriert, weil bei geringerem Partialdruck die Destillation schon bei niedrigerer Temperatur verläuft, wodurch der freiwillige Zerfall der unbeständigen Salpetersäure verzögert wird und nur geringe Zersetzung eintritt:

$$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O.$$

Infolge dieser freiwilligen Zersetzung, die durch Sonnenlicht beschleunigt wird, färbt sich konzentrierte Säure im Tageslicht durch die Stickoxyde leicht rot, und solche Säure oxydiert andere Stoffe durch den Gehalt an rotgelbem Stickdioxyd mit größerer Geschwindigkeit. Unter den Lösungen von Salpetersäure hat die mit 68 Proz. HNO_3 bei atm. Druck die höchste Siedetemperatur. Weil aber beim Sieden stets die Lösung mit höherer Siedetemperatur im Rückstand bleiben muß,

Digitized by Google

so wird bei der Destillation eine höherprozentige Lösung sich durch Verflüchtigung konzentrierterer Säure bis zu der Zusammensetzung von 68 Proz. HNO_3 verdünnen, zugleich auch infolge Wasserbildung durch teilweise Zersetzung. Verdünntere Lösungen aber müssen sich beim Erhitzen durch Verflüchtigung von Wasser bis dahin konzentrieren. Diese zurückbleibende Lösung selbst zeigt konstanten Siedepunkt bei 120° wie eine hypothetische chemische Verbindung gleicher Zusammensetzung $N(OH)_5$, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, daß ihre Zusammensetzung mit dem Drucke sich kontinuierlich ändert wie eine wäßrige Lösung von Salpetersäure. Weil Säure von größerer Konzentration mit dem Wasserdampf der Luft unter Kondensation zu Tröpfchen — Bläschendampf — von Säure geringerer Tension oder Flüchtigkeit sich vereinigt, so raucht sehr konzentrierte Säure an der Luft, und ganz analog verhält sich Salzsäure. Das spez. Gewicht der reinen Salpetersäure von 100 Proz. HNO_3 ist bei 15° 1,52 und verringert sich mit der Konzentration, die daher durch „Spindeln" mit dem Aräometer oder der Senkwage als Funktion der Dichte an der Hand einer empirischen Tabelle ermittelt wird.

Nitrate. Die Salze heißen Nitrate, sie zeigen die Einbasizität der Säure. Der Kalisalpeter KNO_3 wird durch doppelten Umsatz (Konversionssalpeter) aus dem natürlichen Chilesalpeter $NaNO_3$ mit Chlorkalium gewonnen, indem dieser Natronsalpeter und Chlorkalium bis zur Sättigung der Lösung an Kaliumnitrat in der Hitze gelöst werden. Hierbei scheidet sich Kochsalz in der Hitze aus und wird entfernt, während dann beim Abkühlen sich fast reiner Kalisalpeter aus der Lösung absetzt:

Chilesalpeter.

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Von den beiden festen, sog. reziproken Salzpaaren unter der Lösung ist daher das auf der rechten Seite stehende das beständige Paar. Kochsalz (und ähnlich Chlorkalium) löst sich aber in der Kälte kaum weniger als in der Hitze, und auch bei Natronsalpeter weicht das Verhalten nicht sehr davon ab, während die Löslichkeit des Kalisalpeters mit steigender Temperatur stark zunimmt.

Schwarzpulver. Kaliumnitrat dient in kleinen Mengen zur Fleischkonservierung, wesentlich aber zur Herstellung von Schwarzpulver und Feuerwerk, da es nicht wie Natronsalpeter hygroskopisch ist. Das Schwarzpulver besteht aus Salpeter (ca. 70 Proz.), Schwefel und Kohle (etwa je 15 Proz.) und wird fast nur noch als Jagdpulver und zum Sprengen von Steinbrüchen benutzt, wo die Rauchbildung und die geringere Treibkraft im Vergleich zu rauchschwachem Schießpulver und modernen Sprengmitteln nicht sehr ins Gewicht fällt, oder wo geringe Brisanz erwünscht ist.

Digitized by Google

Ammoniumnitrat NH_4NO_3, aus Ammoniak und Salpetersäure gewonnen ($NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$), ist ein wesentlicher Bestandteil nicht brisanter schlagwettersicherer Sprengstoffe, die also bei geringer Wärmeentwicklung viel Gas liefern mit geringer Flammenwirkung. Ammoniumnitrat oder Ammoniak-Salpeter bildet in ihnen den Sauerstoffträger, welcher die Oxydation brennbarer Stoffe bewirkt. Leider ist der durch diese Verwendung sehr wichtige Stoff recht hygroskopisch, und seine Mischungen brauchen daher besonderen Schutz gegen Feuchtigkeit. Ammoniak-salpeter.

Andere Nitrate werden, wie allgemein die Salze, aus der betreffenden Base und Säure dargestellt oder direkt aus den Metallen und der Salpetersäure, wobei die Metalle, unter Reduktion eines Teils der Säure zu Salpetrigsäure HNO_2, Stickoxyd NO oder gar zu Ammoniak NH_3, sich primär in Oxyd, sekundär dann, als eine Salzbildung, sich unter Wasserabgabe in Nitrat verwandeln.

$$Cu + HNO_3 = CuO + HNO_2; \quad CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O.$$

Nur Gold wird von Salpetersäure nicht angegriffen (auch die Platinmetalle außer Palladium nur wenig), so daß das Silber dadurch vom Gold geschieden werden kann: „Scheidewasser". Ist weniger als $^1/_4$ an Silber in der Goldlegierung, so wird es nicht mehr herausgelöst infolge dieser geringeren Konzentration in der festen Metalllösung, die einen geringeren Lösungsdruck des Silbers, ein edleres Verhalten bedingt, und der verdünnteren Legierung muß daher bis zu $^1/_4$ an Silber (Quartation) hinzulegiert werden. Da Salpetersäure neben den Halogenwasserstoffsäuren, wie Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, zu den stärksten Säuren zählt, d. h. am stärksten ionisiert ist, so werden nur die Nitrate schwacher Basen, Eisennitrat, Platinnitrat, in Lösung hydrolytisch gespalten unter Bildung unlöslicher basischer Verbindungen, wie $Fe(OH)_2.NO_3$. Alle gesättigten Metallnitrate, irrtümlich auch neutrale genannt, sind löslich. Schwächere, weniger dissoziierte Säuren werden daher, besonders wenn sie flüchtig oder unlöslich sind, durch Salpetersäure aus ihren Salzen ausgetrieben, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Kieselsäure.

Wie die Säuren mit Basen Salze bilden, so geben sie mit den organischen Alkoholen unter Wasseraustritt Ester (76), z. B. mit dem Alkohol Glyzerin den Salpetersäure-Glyzerinester, genannt Nitroglyzerin: Nitro-glyzerin.

$$C_3H_5(OH)_3 + 3HO.NO_2 = 3H_2O + C_3H_5(O.NO_2)_3.$$

Dies ist der wesentliche Bestandteil der Dynamite und wird vielen Sprengstoffen einverleibt. Analog bilden sich mit den Kohlehydraten, die ebenfalls zu den Alkoholen zählen, solche Ester: so entsteht aus Zell-

Digitized by Google

Nitrozellulose. stoff (Baumwolle, Watte oder Papier) die Nitrozellulose oder Schießbaumwolle, ebenfalls ein Sprengstoff, aus dem durch oberflächliche oder auch durchgreifende Gelatinierung rauchschwache Pulver gewonnen werden:

$$C_6H_7O_2(OH)_3 + 3HO.NO_2 = 3H_2O + C_6H_7O_2(O.NO_2)_3.$$

Nitrozellulose ist auch die Grundlage des Kollodiums, ihrer Lösung in Äther-Alkohol, ferner des brennbaren Zelluloids, ihres mit Kampfer verkneteten Gemenges und der Nitrokunstseide, die durch Einpressen von Kollodiumlösung unter Druck in Wasser als Fäden erhalten wird. Aus aromatischen, d. h. benzolähnlichen Kohlenwasserstoffen und ihren Deri-

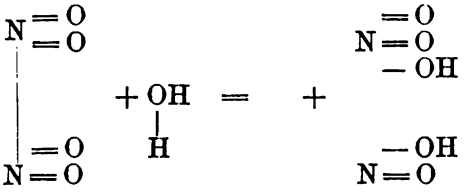
Nitroverbindungen. vaten entstehen mit Salpetersäure die wahren Nitroverbindungen (77), aus Benzol das Nitrobenzol, aus Toluol u. a. das Trinitrotoluol (technisch „Trotyl" genannt), aus der Karbolsäure die Pikrinsäure, die beide als militärische Sprengstoffe zur Füllung von Granaten, Minen und Torpedos benutzt werden. Das bei allen diesen Prozessen entstehende Reaktionswasser wird durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure beim „Nitrieren" gebunden, um während der Reaktion die Salpetersäure hochkonzentriert zu erhalten. Mit einem solchen Zusatz von Schwefelsäure wird die Salpetersäure auch in Eisenwagen transportfähig, weil wasserarme Salpetersäure Eisen nicht angreift, es „passiv" macht, sehr wahrscheinlich infolge oberflächlicher Bildung einer dünnen, säureunlöslichen wasserfreien Oxydschicht. Die Gelbfärbung der Kleiderstoffe und der Haut durch konzentrierte Salpetersäure ist ebenfalls der Bildung solcher Nitroverbindungen zuzuschreiben. Für die Darstellung von Teerfarbstoffen haben diese Nitroverbindungen sehr große Bedeutung. Etwa 25000 Doppelzentner Salpetersäure beträgt ferner der Verlust, der jährlich bei der Benutzung der Salpetersäure als Katalysator zur oxydierenden Darstellung von Schwefelsäure im Bleikammerprozeß (S. 143) zu ersetzen ist, weil kleine Mengen Salpetersäure hierbei durch Schwefligsäure noch weiter als zu Stickoxyd reduziert werden, nämlich zu Stickoxydul oder gar zu Stickstoff, die nicht mehr durch Absorption von Schwefelsäure zurückgehalten werden können wie Stickoxyd, und für die Aufarbeitung daher verloren sind.

Nitrite und Salpetrigsäure. Aus Nitraten stellt man durch Glühen die Nitrite dar, Salze der Salpetrigsäure, am einfachsten aus Natriumnitrat unter Zusatz von reduzierenden Substanzen, z. B. Blei oder Kohle, das Natriumnitrit $NaNO_2$. Die Säure des Salzes, Salpetrigsäure HNO_2, ist nur in verdünnter wäßriger Lösung beständig und leicht zersetzlich. Sie dient der Farbstoffindustrie, um aus Anilinen (78) die Azofarbstoffe zu erzeugen. Nitrit findet sich als Ammonsalz NH_4NO_2 in solchem Trinkwasser, in welchem Fäulnis von Eiweiß statthatte, so daß dies der Hygieniker als Anzeichen einer Verwesung betrachtet und durch

Digitized by Google

eine scharfe Farbreaktion nachzuweisen pflegt, die auf Bildung eines Azofarbstoffs beruht, und im Liter Wasser noch $^1/_{100}$ mg Nitrit zu erkennen gestattet.

Die Anhydride der Salpetersäure und Salpetrigsäure entstehen durch wasserentziehende Mittel aus den Säuren. Das Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 ist unterhalb -2^0 eine indigblaue Flüssigkeit. Ein gemischtes Anhydrid beider ist das Tetroxyd N_2O_4 (s. oben), das deshalb mit Wasser ein Gemisch beider Säuren gibt. Daraus schließt man auf die folgende Atombindung im Molekül der beiden Säuren, auf ihre Konstitution oder Struktur:



Ammoniak NH_3 ist ein Gas von eigentümlichem beklemmenden Geruch. Es löst sich sehr stark in Wasser (Salmiakgeist), und zwar wie bei den meisten Gasen unter Erwärmung, so daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit geringer wird. Die Lösungen sieden niedriger als Wasser. Bei der Lösung von Ammoniak in Wasser tritt Volumenvermehrung ein, die Lösungen haben also geringeres spez. Gew. als Wasser, bis zu 0,87 herunter mit etwa 40 Proz. Ammoniak; mit der Senkwage und an der Hand einer empirischen Tabelle ist ihr Gehalt an Ammoniak danach bestimmbar. Der Nachweis von Ammoniak im Trinkwasser macht als Anzeichen eines Fäulnisherdes von Eiweiß ebenso wie der von Nitrit das Wasser hygienisch verdächtig. Ammoniak.

Die Lösung von Ammoniak verhält sich wie eine schwache Base, weshalb man OH-Anion in der Lösung annehmen muß, nach der Gleichung gebildet: $NH_3 + HOH = NH_4 \cdot OH'$. Ammoniumsalze.

Die Lösung bildet auch mit Säuren unter Wasseraustritt Salze, die als Kation NH'_4 enthalten:

$$NH_4OH + HCl = H_2O + NH_4Cl,$$

und man bezeichnet daher dieses zusammengesetzte Kation NH'_4, das sich wie ein metallisches verhält, als Ammonium. Seine Verbindungen sind isomorph und auch sonst sehr ähnlich denen der Alkalimetalle Kalium, Rubidium, Cäsium. Sein Chlorid NH_4Cl heißt Salmiak, weil es als „sal ammoniacum“ in alter Zeit auf der Oase des Jupiter Ammon (Siwa) gewonnen wurde, entstanden durch Verbrennung sowie durch faulende Gärung der Exkremente von Tieren (Kamelmist), welche Ammoniakderivate neben Eiweiß und Kochsalz enthalten. Man kann das Ammonium zwar nicht frei, wohl aber in metallischer Legierung mit

Digitized by Google

Quecksilber, als Amalgam, erhalten, wenn man konzentrierte Salmiaklösung auf die Legierung von Natrium und Quecksilber, das Natriumamalgam, einwirken läßt. Die weiche metallische, aber unbeständige Masse bläht sich durch Entwicklung von Ammoniak und Wasserstoffgas infolge Zersetzung sehr stark auf, bis endlich reines Quecksilber zurückbleibt. Das Ammonsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, dient in der Landwirtschaft neben dem Salpeter als Stickstoffdünger. Seine Hauptmenge wird bisher noch gewonnen als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation der Steinkohle. Aus ihren Gasprodukten lassen sich nach der Teerabscheidung, und zwar sowohl im Gaswasser, dem wäßrigen Kondensationsprodukt, wie im Gaswäscher, etwa 4 bis 5 g Ammoniumsulfat aus 1 kg Kohle durch Absorption mit Schwefelsäure erhalten. Der Stickstoff der Kohle entstammt dem Eiweiß der ursprünglichen Pflanze.

Die Darstellung von gasförmigem Ammoniak erfolgt aus den Salzen durch Erhitzen mit einer stärkeren und beständigen („fixen") Base wie Kalk, durch welche die schwache, d. h. wenig dissoziierte Base NH_4OH gebildet, und weil sie nur in Lösung beständig ist, unter Verflüchtigung von Ammoniak NH_3 und Wasser zersetzt wird: $CaO + 2NH_4Cl = CaCl_2 + H_2O + 2NH_3$. Ammoniak ist schon unterhalb -32^0 unter gewöhnlichem Drucke flüssig und daher bei gewöhnlicher Temperatur leicht, schon mit 8 Atm. Druck, zu verflüssigen. Die Verdampfungswärme ist sehr groß, 320 Cal/kg bei -10^0, so daß seine wechselweise Verflüssigung mit nachfolgender Abkühlung und hierauf bewirkter Wiederverdampfung, ebenso wie die von Schwefligsäure, Kohlensäure oder Luft, sehr viel in modernen Kältemaschinen zur künstlichen Eiserzeugung benutzt wird. Mit Hilfe eines Katalysators — Platin — läßt sich Ammoniak bei schwachem Erwärmen mit Luft zu Salpetersäure oxydieren, zweifellos die zukünftige allgemeine Darstellung von Salpetersäure, weil sie unabhängig ist von speziellen Naturprodukten, und weil die erwähnte synthetische Gewinnung von Ammoniak aus den gasförmigen Elementen von allen Methoden zur Stickstoffassimilation in konzentrierter Form den geringsten Aufwand erfordert. Beim Glühen wirkt Ammoniak reduzierend unter Stickstoffbildung. Salmiak NH_4Cl, der beim starken Erhitzen sublimiert und dabei teilweise zu Ammoniak und Salzsäure dissoziiert, dient beim Löten daher zur Erzeugung einer reinen Metallschicht durch Reduktion der Rostdecke des oxydierten Metalls. Ein anderes leicht flüchtiges Salz, das Ammonkarbonat, das nach seiner früheren Gewinnung den Handelsnamen Hirschhornsalz trägt, dient als Backpulver zum Teigtreiben anstatt der kohlensäureliefernden Hefe (S. 177) oder statt des Sauerteigs. Als flüchtige schwache Base löst Ammoniak (Salmiakgeist) Fett, ohne nachträglich das Gewebe von Stoffen zu zerstören, löst auch Metalloxyde, wie das des Kupfers, zu Metallammoniak-

Digitized by Google

komplexen und dient daher als Fleckmittel und zur Metallreinigung. Aus Ammoniak entsteht durch metallisches Natrium beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung Natriumamid, $NH_3 + Na = NaNH_2 + H$, das seit kurzem zur Herstellung von Indigo gebraucht wird.

Hydrazin. Stickstoffwasserstoff. Hydroxylamin.

In anderem Verhältnis als im Ammoniak NH_3 ist Wasserstoff und Stickstoff gebunden im Hydrazin N_2H_4 und in der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H (Curtius), während gleichzeitig noch Sauerstoff mit den Elementen des Ammoniaks gebunden ist im Hydroxylamin NH_2OH (Lossen). Hydrazin ist eine Flüssigkeit, verhält sich ähnlich dem Ammoniak und bildet wie dieses mit Wasser eine Base, mit Säuren Salze. Das Chlorid läßt sich aus Ammoniak und Chlor gewinnen (Raschig):

$$2NH_3 + 2Cl = N_2H_4 \cdot HCl + HCl.$$

Hydrazin hat stark reduzierende Eigenschaften, so daß es aus Salzen des Kupfers, Silbers und ähnlich edler Metalle das Metall abscheidet. Aus Hydrazin und Salpetrigsäure entsteht Stickstoffwasserstoffsäure. Ebenso bildet sich aus Natriumamid und Lachgas oder Stickoxydul das Salz dieser Säure, Natriumazid genannt:

$$H_2N \cdot NH_2 + O:NOH = N_3H + 2H_2O; \quad NaNH_2 + ON_2 = H_2O + NaN_3.$$

Anders als Ammoniak ist Stickstoffwasserstoff eine endotherme Verbindung, sie zerfällt daher, ebenso wie ihre Salze, die Azide, freiwillig in ihre Bestandteile. Ihre Schwermetallsalze sind Explosivstoffe, und zwar ganz besonders brisante, so daß das Bleiazid als ausgezeichneter Initialzünder technische Verwendung findet, d. h. zum Detonieren von unempfindlichen Sprengstoffen, ähnlich wie das Knallquecksilber, benutzt wird. Die reine freie Säure N_3H ist ebenfalls hochexplosiv und gegen Schlag und Erwärmung sehr empfindlich, ihre wäßrige Lösung ist der Salzsäure im Verhalten sehr ähnlich und bildet wie diese ein unlösliches Blei-, Silber- und Merkurosalz; große Kristalle des löslichen Merkuriazids explodieren freiwillig beim Erkalten der kristallisierenden Lösung. Ob die Konstitutionsformel der Säure $\begin{matrix} N-N-H \\ \diagdown\!\diagup \\ N \end{matrix}$ oder $N{\equiv}N{=}NH$ ist, steht noch dahin.

36. Die Elemente der I. Gruppe des periodischen Systems.

Li, Na; K, Rb, Cs; Cu, Ag, Au.

Die erste Gruppe des periodischen Systems der Elemente umfaßt die Alkalimetalle und die Kupfergruppe. Jene sind durchweg einwertig, mehrwertig nur in wenigen Verbindungen, die auch zumeist nur in Lösung beständig sind; die letzte Gruppe ist auch zugleich zweiwertig

Digitized by Google

im Kupfer, dreiwertig im Gold. Durch den Isomorphismus der Silberverbindungen mit den Natriumverbindungen zeigt sich noch die Zugehörigkeit der beiden Metalle zur gleichen Gruppe, die sonst einander wenig ähnlich sind.

37. Die Gruppe der Alkalimetalle: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium.

Zu den Alkalimetallen zählen Lithium und Natrium einerseits, Kalium, Rubidium und Cäsium anderseits, so daß die Metalle jeder dieser beiden Untergruppen untereinander ähnliche und in ihren Verbindungen isomorphe Glieder aufweisen. Im Lithium sind die Eigenschaften der Alkalimetalle noch nicht völlig ausgeprägt, es ähnelt mehr Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems, den alkalischen Erden. Es ist selten, ist Bestandteil eines besonderen Glimmers, des Lepidoliths, und charakterisiert durch die flamingorote Färbung, welche seine in der Hitze flüchtigen Verbindungen der Flamme erteilen. Das Spektrum dieses Lichts enthält demgemäß wesentlich Linien im roten Teil. Natriumverbindungen färben die Flamme gelb, charakteristisch sind die zwei gelben, fast zusammenfallenden Linien, als inverse Fraunhofersche D-Linie im Spektrum des glühenden Sonnenkerns bekannt, die durch Absorption von der natriumhaltigen kälteren Chromosphäre der Sonne dunkel erscheint. Kaliumverbindungen färben die Flamme rotviolett, deren Spektrum aus roten und violetten Linien besteht. Rubidium- und Cäsiumverbindungen färben die Flamme ähnlich, doch sendet Rubidium mehr rotes Licht aus, was seinen Namen schuf, Cäsium dagegen zeigt neben orange besonders blaue Spektrallinien.

Die Metalle. Die Darstellung des Lithiummetalls geschieht durch Elektrolyse des Chlorids. Für Natriummetall, das große technische Verwendung findet, und die übrigen Alkali-Metalle, die ebenfalls wie Natrium bei der hohen Schmelztemperatur der Chloride sich verflüchtigen, benutzt man die Elektrolyse geschmolzenen Hydroxyds, also beispielsweise des Natriumhydroxyds NaOH. Wesentlich preiswerter, aber technisch noch nicht genügend ausgearbeitet, ist die elektrolytische Darstellung des Natriummetalls aus geschmolzenem Steinsalz durch Zumischung einer den hohen Schmelzpunkt des Chlorids (775°) erniedrigenden Substanz wie Natriumhydroxyd oder -fluorid oder auch kleine Mengen von Kaliumsalzen. Die Metalle sehen silberglänzend aus und sind weich und zäh; ihr Schmelzpunkt liegt um so tiefer, je höher ihr Atomgewicht ist, Cäsium schmilzt also am niedrigsten bei 27°, Lithium bei 180°; ihr Dampf hat schön blaugrüne Farbe.

Digitized by Google

Rubidium und Cäsium verhalten sich auch in den Verbindungen vollkommen wie Kalium mit nur quantitativ abgestuften Eigenschaften und finden sich auch mit ihm zusammen in geringen Mengen in den Steinsalzlagern (Bunsen).

Abraumsalze.

Die Abraumsalze der in Staßfurt und in weiterem Umkreis davon aufgefundenen Salzlager sind die Hauptquelle aller Kalisalze, von denen Sylvin (KCl), Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) auf Chlorkalium, Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) und Schönit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) auf Kaliumsulfat verarbeitet werden, aus denen beiden die andern Kaliumverbindungen darzustellen sind; die Natriumverbindungen erhält man aus Steinsalz oder den Salzsolen nach ihrem Eindunsten auf Gradierwerken bis zum gewissen Sättigungs-„Grad“ und durch schließliches Absieden. Außer den genannten Doppelsalzen ergibt sich durch Variation und Kombination von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium als Sulfat und Chlorid mit wechselnden Mengen Kristallwasser eine große Anzahl weiterer Salze (Astrakanit, Leonit, Glaserit, Syngenit u. v. a.). Ihre Löslichkeit in Abhängigkeit von derjenigen anderer gleichzeitig gelöster Salze bei verschiedenen Temperaturen und ihre gemeinsame Existenzfähigkeit als Bodenkörper in diesen Lösungen, sowie der Vergleich mit ihrem natürlichen Staßfurter Vorkommen hat auf die geologischen Bedingungen der Bildung dieser Abraumsalze — Temperatur und Konzentration — schließen lassen (van 't Hoff).

Chloride.

Kochsalz ist im Blutplasma des tierischen Körpers ein notwendiger Bestandteil. Das natürliche Kochsalz ist oft rot durch Eisenglimmer; absichtlich färbt man es ebenfalls durch Eisenoxyd rot oder „denaturiert“ es auch durch andere Zusätze (Natriumsulfat usw.), wenn es als steuerfreies Salz technischen Zwecken dienen und zum Genuß ungeeignet werden soll. Die Färbung des natürlichen blauen Steinsalzes ist noch immer nicht sicher aufgeklärt, doch hat ihre Deutung durch fast dilut verteiltes metallisches Natrium oder ein metallähnliches Subhaloid, die im Erdinnern auf den Kristallspalten durch Strahlen radioaktiver Substanz entstanden sein könnten, viel Bestechendes.

Zur Erzeugung von Chlorkalium wird beispielsweise Carnallit bei 176° in seinem Kristallwasser „geschmolzen“, d. h. Chlorkalium scheidet sich ab, Chlormagnesium bleibt in wäßriger Lösung; oder er wird besser in heißem Wasser bis zur Sättigung gelöst, worauf beim Erkalten der Lösung Chlorkalium reichlich ausfällt.

Aus wäßriger Chlorkaliumlösung gewinnt man elektrolytisch Kalilauge KOH, ebenso wie aus Kochsalzlösung die Natronlauge NaOH, die Typen starker, d. h. weitgehend dissoziierter Basen. Dabei wird das H-Ion des Wassers an der Kathode entladen und als Gas, ebenso wie das Chlor, entwickelt, das anodisch zur Entladung gelangt:

Digitized by Google

an der Kathode: $K^{\cdot} + H^{\cdot}OH' + \ominus = K^{\cdot}OH' + H$

an der Anode: $Cl' + \oplus = Cl$.

Durch ein Diaphragma werden beide Produkte getrennt erhalten, ohne ein solches bildet sich Hypochlorit ClOK oder Bleichlauge (Eau de Javelle), die durch wenig unterchlorige oder andere Säure in Kaliumchlorat ClO_3K übergeht:

$$KOH + Cl_2 = ClOK + HCl;\ ClOK + 2\,ClOH = ClO_3K + 2\,HCl.$$

Als Anode dient Graphit oder der unangreifbare künstliche Magnetit Fe_3O_4. Das Diaphragma wird durch eine Glocke rings um die Anode im „Glockenverfahren" ersetzt, welche in Verbindung mit der Strömung des von der Anode zur Kathode fließenden Elektrolyten die Durchmischung hindert. Dies geschieht auch durch eine Quecksilberkathode, welche die Abscheidung des Metalls in Gestalt von Amalgam ermöglicht, das durch darauf folgende Zersetzung mit Wasser unter Rückbildung von Quecksilber und unter Wasserstoffentwicklung die Kalilauge liefert (Kastner-Kellner).

Nach einer älteren Methode wird Natronlauge auch aus gelöstem Natriumkarbonat (Soda) durch Erhitzen mit gelöschtem Kalk gewonnen, wobei Calciumkarbonat unlöslich ausfällt:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,NaOH.$$

Die Laugen. Natriumhydroxyd oder Ätznatron und Kaliumhydroxyd oder Ätzkali dienen als Laugen oder Basen zur Neutralisation von Säuren und zur Verseifung von Fetten, das sind Fettsäureverbindungen des Glyzerins, wobei sich Seife als fettsaures Natron (Kernseife) bzw. fettsaures Kali (sog. Schmierseife) auf der Oberfläche der Lösung abscheidet, während daneben das spezifisch schwere Glyzerin in der Unterlauge entsteht (76). Die Handelsform beider Alkalien sind Tafeln, Stangen oder Blättchen. Wie bei allen zerfließlichen Substanzen hat ihre gesättigte Lösung niedrigeren Wasserdampfdruck als er gewöhnlich in der Atmosphäre herrscht. Durch die Kohlensäure der Luft wird zerflossenes Natron infolge Karbonatbildung (Soda) bald wieder fest, nicht aber zerflossenes Kali, da das gebildete Kaliumkarbonat K_2CO_3, die Pottasche, ebenfalls zerfließlich ist.

Durch Elektrolyse geschmolzenen Alkalis in Eisengefäßen erhält man die Metalle an den Eisenelektroden. Heftig zersetzen sie Wasser, so daß durch Kalium hierbei sich der Wasserstoff von selbst stets entzündet, bei Natrium nur, wenn man die Abkühlung des reagierenden Metalls hindert, z. B. durch Unterlegen von Fließpapier in der Wasserschale. Die Metalle müssen daher unter Ausschluß von Wasserdampf, also in geschlossenem Gefäß, oder unter Petroleum aufbewahrt werden Natrium dient als Reduktionsmittel, z. B. zur Halogenentziehung, in der organischen Chemie, sei es als Metall oder nach seiner Umwandlung

Digitized by Google

durch Ammoniak in Natriumamid, und ferner zwecks Wasserentziehung in der Synthese, z. B. bei der Indigobereitung, auch bei der Gewinnung von Cyannatrium (s. S. 120). Eine Legierung von Kalium und Natrium ist bei Zimmertemperatur flüssig, weil stets der Schmelzpunkt einer Substanz durch einfache Auflösung einer andern in ihr erniedrigt wird, und reines Kalium bereits bei 62,5° schmilzt.

Durch direkte Oxydation mit Luft — Autoxydation — entsteht aus Natrium das als Bleichmittel anstatt Hydroperoxyd viel benutzte Natriumperoxyd Na_2O_2, ein Salz des Hydroperoxyds H_2O_2. Aus Kalium dagegen entsteht das Kaliumtetroxyd K_2O_4, das sich auch aus Ozon O_3 und Kali KOH in kleinen Mengen bildet. Aus diesen Peroxyden entsteht mit Wasser oder Säuren Hydroperoxyd:

$$\begin{array}{cccc} NaO & HOH & OH & NaOH \\ | & & | & \\ NaO & HOH & OH & NaOH \end{array} \quad \begin{array}{c} + \\ + \end{array} \quad = \quad \begin{array}{c} | \\ | \end{array} \quad +$$

Soda. Soda Na_2CO_3 gewinnt man aus Kochsalz nach dem Verfahren von Solvay durch Einwirkung von Kohlensäure und Ammoniak, wodurch sich neben Salmiak schwerlösliches Primärkarbonat oder Mononatriumkarbonat zuerst bildet (a), sog. doppelkohlensaures Natron $NaHCO_3$, Bikarbonat. das durch Erhitzen in wasserfreie, „kalzinierte" Soda übergeht (b). Kristallsoda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, die mit Wasser daraus entsteht, enthält als Gewichtsballast fast die doppelte Menge des Natriumkarbonats an Wasser. Die gebildete Salmiaklösung wird durch Kalkmilch zu Ammoniakgas regeneriert (c), das immer wieder benutzt wird, so daß die Fabrikation als natürliche Rohmaterialien nur Steinsalz, Kohle und Kalk bedarf, nur leichtlösliches Chlorcalcium als Abfallprodukt erzeugt:

a. $NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$
b. $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$
c. $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O.$

Das primäre Karbonat oder Natriumbikarbonat $NaHCO_3$, das hierbei intermediär entsteht, wirkt chemisch wie ein ganz schwaches Alkali durch geringe hydrolytische Spaltung: $NaHCO_3 + HOH = NaOH + H_2CO_3$. Es wird auch medizinisch, so bei Überschuß an Magensäure, benutzt.

Sulfatgewinnung. Nach dem alten Leblanc-Verfahren aus der Zeit der Kontinentalsperre, das jetzt nur noch in England der als Nebenprodukt gebildeten Salzsäure wegen, in Deutschland kaum mehr Anwendung findet, wird Soda aus Natriumsulfat Na_2SO_4, Kohle und Kalkstein bei Rotglut gewonnen. Natriumsulfat dient auch zur Glasfabrikation und entsteht aus Steinsalz und Schwefelsäure oder aus brikettiertem Salz durch Schwefligsäure, Luft und Wasserdampf (Hargreaves) neben Salzsäure:

$$2NaCl + SO_2 + H_2O + O = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Digitized by Google

Durch Reduktion des Sulfats beim Glühen mit Kohle geht es in Gegenwart von Kalkstein über in wasserlösliche Soda und unlösliches Schwefelcalcium. Den Schwefelgehalt dieses Abfallprodukts kann man durch Einleiten von Kohlensäure unter Kalkbildung und Verbrennen des entstandenen Schwefelwasserstoffs wieder gewinnen:

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = 2CO_2 + CaS + Na_2CO_3$$
$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S;\ H_2S + O = H_2O + S.$$

Pottasche. Pottasche K_2CO_3, die früher durch Auslaugen der Holzasche in Töpfen gewonnen wurde, läßt sich nach Leblanc analog aus Chlorkalium wie Soda aus Chlornatrium darstellen, wird aber technisch aus Carnallit oder aus Chlorkalium und Magnesiumkarbonat $MgCO_3$ durch Kohlensäure unter Wasser gewonnen, wobei sich zuerst ein primäres Doppelsalz $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ bildet, das durch Erhitzen zerlegt wird zu unlöslichem wasserhaltigen Magnesiumkarbonat, dem Ausgangsmaterial, und löslicher Pottasche.

$$2KCl + 3MgCO_3 \cdot 3H_2O + CO_2 = MgCl_2 + 2KHMg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$$
$$= 2MgCO_3 \cdot 3H_2O + K_2CO_3 + CO_2 + 2H_2O.$$

Soda und Pottasche sind als Salze der schwachen und flüchtigen Kohlensäure das Ausgangsmaterial anderer Natrium- bzw. Kaliumsalze.

38. Die Elemente der Kupfergruppe: Kupfer, Silber und Gold.

Oxydierbarkeit. Sie zählen im Gegensatz zu den Alkalimetallen zu den Schwermetallen, und zwar zu den edlen. Gold ist das edelste Metall, es ist direkter Oxydation durch Sauerstoff unfähig. Kupfer dagegen bildet in feiner Verteilung schon bei Zimmertemperatur oder auch in Stücken bei höherer Temperatur karminrotes Kupferoxydul Cu_2O, das erst bei Überschuß an Sauerstoff zu schwarzem Kupferoxyd CuO wird. Bei 1000° ist Kupferoxyd in Sauerstoff von 1 Atm. nicht mehr beständig, es spaltet sich vielmehr in Kupferoxydul und Sauerstoff, bildet sich daher nur unterhalb dieser Temperatur, während Silberoxyd schon oberhalb 250° in Silber und Sauerstoff zerfällt. Oberhalb seines Schmelzpunktes (954°) wird daher der Sauerstoff von flüssigem Silber nicht chemisch gebunden, sondern nur gelöst, so daß er beim Erstarren des Metalls unter „Spratzen“ entweicht. Silber ist nur in ganz besonders fein verteilter Form in Luft autoxydierbar, noch schwerer als Platin, weil es gegen Sauerstoff noch edler ist als dieses, und sogenanntes oxydiertes oder Tulasilber ist nur von dunklem Schwefelsilber überzogen, enthält also kein Oxyd. Durch Wasserstoff werden solche Edelmetalloxyde freiwillig und unter Erglühen zu Metall reduziert, wie das Oxyd des Silbers, Goldes, Platins und Quecksilbers, und es bedarf nur anfänglicher geringer Temperatursteigerung zur Beschleunigung dieses Vorgangs beim Kupferoxyd.

Digitized by Google

Patina und Grünspan.

An der atmosphärischen Luft oxydiert sich Kupfer nur oberflächlich unter Bildung eines basischen Karbonats, der Bronzepatina, die vor weiterem Rosten schützt. Die moderne „falsche" Patina ist durch Bildung von basischem Kupfersulfat bedingt infolge Schwefligsäuregehalts der Städteluft aus den Industrie-Rauchgasen verbrannter Kohle. Bei Gegenwart von Säuren wird die Oxydation des Kupfers durch Salzbildung begünstigt, besonders bilden organische Fruchtsäuren komplexe, lösliche Kupfersalze, die grün gefärbt und auch giftig sind (Grünspan), wennzwar die Gefahr einer Vergiftung durch Speisen beim Kochen derselben in Kupfergefäßen stark überschätzt wird. Das Färben von Nahrungsmitteln mit Grünspan durch Kupfersalze ist jedenfalls nicht erlaubt. Viel feuriger und schöner wird der Grünspan (essigsaures Kupfer) durch Kombination mit arsenigsaurem Kupfer, welches Doppelsalz als Schweinfurter Grün oder Brillantgrün früher viel verwendet wurde, jetzt aber zumeist durch grüne Teerfarbstoffe ersetzt ist, zumal es wegen seiner hohen Giftigkeit nur beschränkte Verwendung finden darf. Flüchtige Kupferverbindungen, z. B. Kupferchlorid, färben die Flamme grün und werden daher für Grünfeuer und Leuchtkugeln in der Feuerwerkerei benutzt.

Verhalten.

Die Leitfähigkeit von Kupfer für Elektrizität und Wärme wird nur durch die von Silber um kaum $^1/_{10}$ übertroffen, Kupfer leitet aber 10mal besser als Stahl, und diese Eigenschaft bedingt seine Hauptverwendung für elektrische Leitungen. Es muß hierzu völlig rein sein, wie es durch elektrolytische Abscheidung aus Salzlösungen bei der Raffination gewonnen wird, da eine Verunreinigung mit anderen Metallen bei Bildung von Mischkristallen schon in Spuren den Widerstand wie auch die Härte der reinen Metalle beträchtlich vergrößert (22). Als walz-, zieh- und hämmerbares und luftbeständiges Metall, ebenso der schönen charakteristischen Farbe wegen, hat es auch sonst ausgedehnte Verwendung in der chemischen Industrie, weil es bei Luftausschluß selbst gegen Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure und namentlich gegen schwache Säuren beständig ist. Besonders aber sind seine Legierungen wertvoll, die es gießbar machen und die leichter schmelzbar, fester und härter als reines Kupfer, oft auch zäh und dehnbar sind. Bronze und Glockenspeise enthält neben Kupfer noch Zinn. Rotguß bzw. Messing haben weniger oder mehr Zink, Neusilber, Argentan, Alfenide, Packfongmetall enthalten neben Zink und Kupfer noch Nickel; Deltametall hat neben Kupfer viel Eisen und auch Zink, Stahlbronze dazu noch Aluminium. Die deutschen Nickelmünzen bestehen aus 75 Proz. Kupfer und 25 Proz. Nickel, die Kupfermünzen aus 95 Proz. Kupfer, 4 Proz. Zinn und 1 Proz. Zink. Die Silbermünzen, ebenso wie die Goldmünzen, enthalten 10 Proz. Kupfer. Das Schmucksilber entspricht 880 Feinteilen Silber, also 12 Proz.

Legierungen.

Digitized by Google

Kupfer, das beim Glühen oberflächlich sich allein unter Schwarzfärbung (Kupferoxydbildung) oxydiert und durch Säure entfernt werden kann (Weißsieden). Mehr als 20 Proz. Kupfer beeinflußt die weiße Silberfarbe, die an sich aber schon einen Stich ins Rötliche zeigt.

Gold fühlt sich durch seine geringe spezifische Wärme stets warm an. Hierdurch, durch die schöne Farbe, seine Seltenheit und die hervorragend guten mechanischen Eigenschaften ist es als Schmuckmetall ausgezeichnet. Der Goldschmuck wird nach Karat (= $4^1/_6$ cg) gehandelt, so daß 24 karätiges als Feingold (= $24 \times 4^1/_6$ cg = 100 Proz.) bezeichnet wird; im Edelsteinhandel ist ein Karat eine andere konventionelle Einheit, etwa 0,2 g. Der Feingehalt des Goldes wird annähernd und schnell durch Vergleich mit verschiedenen Legierungen beim Behandeln eines „Strichs" auf dem Probierstein (Eisenoxyd) mit 60 proz. Salpetersäure erkannt, indem Striche von Legierungen schneller oder langsamer dadurch verschwinden, Feingold aber unverändert bleibt.

Photographische Verwendung. Silber- und Goldsalze dienen zu photographischen Zwecken. Das lichtempfindliche Bromsilber z. B. in der Gelatineschicht einer Trockenplatte wird bei der Exposition durch die Energie des Lichts spurenweise und nicht sichtbar zu kolloidem Metall reduziert, das bei der folgenden „Entwicklung" des Negativs mit einem Reduktionsmittel als Keim wirkt und daher an den gleichen Stellen die Reduktion des Bromsilbers zum Metall fortsetzt. Beim nachfolgenden „Fixieren" wird das lichtempfindliche Bromsilber, das bei der Belichtung im Schatten des Bildkörpers war und daher unverändert blieb, von Natriumthiosulfat (Fixiernatron) fortgelöst, wodurch das „Negativ" entsteht. Beim Positivverfahren kann nunmehr an diesen Stellen allein das unter dem Negativ befindliche Bromsilberpapier vom Licht reduziert werden, an anderen Stellen ist es durch das Silbermetall des Negativs geschützt. Beim Fixieren des Papiers wird daher an diesen Stellen das unveränderte Bromsilber entfernt und so das Positiv erzeugt. In einer Lösung von Goldsalz und ebenso von Platinverbindungen, dem „Tonbade", wird dieses edlere Metall von dem in Lösung unedleren Silber ausgeschieden, und das, Bild erhält dadurch den schöneren Gold- oder Platinton. Auch Chlor- und Jodsilber dienen photographischen Zwecken.

Bei dem photographischen Prozeß wirkt kurzwelliges Licht, blaues violettes und ultraviolettes, am stärksten, aber dies ist nicht allgemein der Fall bei chemischen Lichtwirkungen; wenn auch meistens, z. B. bei der pflanzlichen Stärkebildung ist gerade rotes und gelbes Licht wirksam.

Versilberung und Vergoldung. Zum Versilbern oder Vergolden wird neben der selteneren Plattierung durch Aufwalzen fast ausschließlich der elektrolytische Überzug benutzt. Als Kathode dient der zu überziehende Gegenstand, als Anode eine Platte des Edelmetalls. Dabei wird als Elektrolyt der

Digitized by Google

Komplex der Edelmetallsalze mit Cyankalium, das Kaliumgoldcyanür $K[Au(CN)_2]$ und Kaliumsilbercyanid $K[Ag(CN)_2]$ gewählt Diese Komplexe spalten nur langsam das Gold und Silber als Kation ab in dem Maße, als durch Ionenentladung (Metallbildung) eine Verarmung daran eintritt, so daß infolgedessen die Abscheidung langsam erfolgt und daher der Überzug sehr gleichmäßig wird. Analog geschieht die Vernicklung und Verkupferung. In der Galvanoplastik wird die durch Graphit leitend gemachte Form mit dem Metall stark überzogen, das dann als Negativmatrize für Positivreproduktionen der Form durch elektrolytische Metallfällung dient. Die Versilberung des nicht leitenden Glases zu Spiegeln erfolgt durch Reduktion von Silbersalzen zu Metall mit Hydrazin oder organischen Reduktionsmitteln, wie Weinsäure, Traubenzucker oder Aldehyden. Die große Duktilität des Goldes macht es geeignet zur direkten Vergoldung mit ausgeschlagenem Metall (Blattgold), das sich zwischen Fischblase oder Darm (Goldschlägerhaut) so dünn schlagen läßt, daß es lichtdurchlässig wird und zwar grünfarbig durchscheint. Zum unechten „Versilbern" wird Blattaluminium seiner größeren Farbbeständigkeit und Billigkeit wegen verwendet; es ist gegen den Schwefelwasserstoff des tierischen Stoffwechsels unempfindlich und wird daher nicht dunkel oder gar schwarz durch Sulfidbildung, wie Gold, Silber oder Kupfer. „Goldbronze" ist feingestampftes Messingmehl, „Silberbronze" ist Aluminiumpulver.

Galvanoplastik.

Vorkommen und Gewinnung.

Das Gold findet sich fast nur elementar in eisenschüssigem Quarz oder legiert mit Tellur, mit Silber (Elektron) oder mit Platinmetallen, spurenweise auch im Kupferkies. Das Silber kommt z. T. metallisch vor, teils in Verbindungen als Chlorid (Hornsilber) oder als Sulfid im silberhaltigen Bleiglanz. Kupfer findet sich weniger metallisch als in Verbindungen, als Kupferkies $CuFeS_2$ oder als das ihm ähnliche Buntkupfererz, das noch andere Metalle enthält, auch als basisches Karbonat, grüner Malachit und blaue Kupferlasur. Man gewinnt das Gold, dank seinem großen spez. Gew. 19,3 — Silber hat nur 10,6, Kupfer 8,9 — durch Abschlämmen des viel leichteren zertrümmerten Gesteins oder der Flußgeschiebe (z. B. vom früheren Rheingold) und der „Seifen", in denen es sich findet, und extrahiert die letzten Reste mit Quecksilber als Amalgam oder besser mit Alkalicyanid unter Luftzutritt. Infolge gleichzeitiger Komplexbildung mit Cyannatrium zu löslichem Salz $NaAu(CN)_2$ vermag sich Gold an der Luft zu autoxydieren und in Lösung zu gehen, aus der es elektrolytisch sich abscheiden läßt (Mac Arthur-Forrest-Prozeß):

$$2Au + 4NaCN + O_2 + 2H_2O = 2NaAu(CN)_2 + 2NaOH + H_2O_2.$$

Silber wird auf nassem Wege aus seinen Verbindungen durch unedle Metalle reduziert wie Eisen, und dann zur Trennung von Eisen und

Digitized by Google

anderen Verunreinigungen amalgamiert, das Quecksilber wird durch Erhitzen aus dem Amalgam verflüchtigt. Oder man legiert mit Blei und treibt dies als schmelzendes Bleioxyd (Silberglätte) auf dem Treibherde ab bis zum „Silberblick". Silberarmes Blei, mit weniger als 1 bis 2 Proz., wird angereichert durch Auskristallisieren von Bleikristallen aus der erkaltenden Schmelze bis zum eutektischen Gemisch, d. i. dem mit dem tiefsten Schmelzpunkt (S. 47), mit etwa 2,5 Proz. Silber, oder durch Zusatz von Zink, welches das Silber und ev. auch Gold aus dem Blei viel reichlicher aufnimmt als das Blei. Zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln verteilt sich nämlich ein gelöster Stoff nach ganz bestimmtem Verteilungsverhältnis — Gewicht pro Volumeneinheit der Lösung —, und wenn dies, wie hier für Zink, zugunsten eines Lösungsmittels sehr groß ist, so läßt sich ein gelöster Stoff aus seiner Lösung in einem zweiten Lösungsmittel leicht weitgehend entfernen: der Verteilungssatz. Der „Reichschaum" wird abgeschöpft, sein Zink und Blei aber als Oxyd durch Glühen bei Gegenwart von Wasserdampf abgetrieben, der Gold und Silber unverändert läßt. Von Gold wird das Silber getrennt durch Salpetersäure (Scheidewasser) oder heiße, konzentrierte Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt der drei Metalle ist nicht sehr verschieden: Gold 1062°, Kupfer 1057°, Silber 954°.

Verteilungssatz.

Röstprozeß.

Die schwefelhaltigen Kupfererze werden, wie alle Sulfide, durch Rösten an der Luft zuerst in Oxyde übergeführt (a), die nach Verschlacken des Eisenoxyds mit Kieselsäurezuschlägen (b) durch Reduktion mit Kohle bei Glühhitze in Metall übergehen (c):

a. $2\,CuFeS_2 + 13\,O = 2\,CuO + Fe_2O_3 + 4\,SO_2$
b. $Fe_2O_3 + 3\,SiO_2 = Fe_2(SiO_3)_3$ (Schlacke, schmelzflüssig)
c. $CuO + C = CO + Cu$.

Bei dem natürlichen Rotkupfererz Cu_2O oder den basischen Kupferkarbonaten Malachit und Lasur geschieht diese Reduktion mit Kohle direkt. Das Produkt, sog. Schwarzkupfer, wird dann als Anodenplatte in ein saures elektrolytisches Bad zur Raffination eingehängt, und allein das edlere Kupfer, das die geringste Spannung oder Arbeit erfordert (S. 16), an der Kathode rein abgeschieden. Die unedlen Metalle können aus stark saurer Lösung elektrolytisch nicht niedergeschlagen werden, sie bleiben gelöst, weil das Wasserstoffion der Säure hierbei mit geringerer Spannung als die unedlen Metalle, also vorher entladen werden würde (S. 62).

Kupferverbindungen.

Das Kupferion der Salze ist blaufarbig wie auch die kristallwasserhaltigen Verbindungen des Kupfers. Undissoziierte Verbindungen können aber andere Farben annehmen: so ist die Lösung von Kupferchlorid grün, ganz wasserfreies Kupfersulfat $CuSO_4$ ist weiß. Der Kupfer-

Digitized by Google

komplex mit Cyankalium $Cu(CN)_2K$ ist farblos, der mit Ammoniak, z. B. im $Cu(NH_3)_4SO_4$, tiefdunkelblau. Durch OH-Ion, also durch Laugen, entsteht mit dem Cupriion der Salze, und analog ist es bei Silber- und Goldsalzen, das unlösliche Oxyd:

$$Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' + 2Na^{\cdot}OH' = Na_2^{\cdot\cdot}SO_4'' + CuO + H_2O.$$

Auch Kupferoxyd löst sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe auf, und dieser Komplex — Schweitzers Reagenz — löst Cellulose, was zu ihrer Abtrennung von anderen Stoffen und zu ihrer Bestimmung, auch zur Darstellung von Kunstseidefäden aus Cellulose dient. Kupferoxyd löst sich auch bei Gegenwart von Alkali unter Bildung ähnlich farbiger Komplexe in Weinsäure, Glyzerin und anderen Stoffen mit alkoholischen OH-Gruppen (71), und Basen fällen aus solchen Verbindungen kein Oxyd aus. Durch Reduktionsmittel aber, wie Traubenzucker, wird aus diesen alkalischen Kupferverbindungen (Fehlingsche Löung) rotes Kupferoxydul Cu_2O gefällt, und diese Reaktion dient zum Nachweis und zur Bestimmung von Traubenzucker im Harn der Diabetiker.

Das schön blaue Kupfersulfat hat wie alle Sulfate zweiwertiger Schwermetalle den Namen Vitriol, von Eisenvitriol $FeSO_4$ sich herleitend, der früher Ausgang für die Darstellung von Oleum „vitrioli", der öligen rauchenden Schwefelsäure (S. 145), war. Kupfervitriol kristallisiert aber triklin und ist daher nicht isomorph mit den monoklinen Vitriolen der Eisens, Zinks, Kobalts, Nickels, Mangans, hat auch nur 5 Mol. Kristallwasser, nicht wie jene anderen 7 Mol. Wasser. Es ist das Ausgangsmaterial anderer Verbindungen zweiwertigen Kupfers und wird auch verwendet als Gift gegen Parasiten und Schmarotzer an Obstpflanzen.

Die Verbindungen mit einwertigem Metall, die Oxydulverbindungen, werden aus Cuprooxyd Cu_2O hergestellt; seine Halogenverbindungen sind unlöslich in Wasser, wie das weiße Kupferchlorür CuCl, aber löslich zu einem Komplex in Ammoniak oder konz. Salzsäure. Diese Lösungen von Kupferchlorür in Salzsäure oder Ammoniak nehmen zu lockerer Absorptionsverbindung Kohlenoxyd auf und dienen daher zu seiner gasanalytischen Bestimmung in Verbrennungsgasen. Einfache lösliche Cuprosalze sind kaum beständig; das Cuproion zerfällt, ebenso wie das Ion des einwertigen Goldes, als unbeständige Mittelstufe leicht unter Bildung der Außenstufen: $2Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$; $3Au^{\cdot} = Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2Au$, indem sich Metall abscheidet. Dies wird bei Mittelstufen immer dann der Fall sein, wenn bei der Bildung der höheren Stufe, also hier bei der Aufnahme des zweiten Chloratoms durch Kupferchlorür, mehr Energie frei wird als bei der Aufnahme des ersten. Die Bildung der höheren Stufe bedingt dann pro Äquivalent größeren Energieumsatz als die der niederen, während dies sonst meist

Digitized by Google

umgekehrt ist, indem aus den beiden Seitenstufen freiwillig die beständige mittlere entsteht: $2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2$.

Silberverbindungen.

Silberverbindungen enthalten nur einwertiges Metall. Im Silbersubfluorid Ag_2F liegt eine der wenigen wohlcharakterisierten chemischen Verbindungen ungewöhnlich niedriger Valenz, eine sog. Subverbindung vor, deren komplexes Silber-Doppelatom einwertig ist; es bildet sich aus einer Lösung von Fluorsilber AgF und feinstverteiltem Silber in bronzeschillernden grünen Kristallen. Die übrigen Haloidverbindungen, Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber, sind unlöslich und lichtempfindlich unter Erzeugung violetter oder grauer Färbungen durch feinverteiltes Metall: es sind die photographischen Grundsubstanzen. Silberion bildet, wie das Kupfer- und Goldion, lösliche Komplexe mit Ammoniak, mit Cyankalium, Natriumthiosulfat u. a. Das lösliche Silbernitrat $AgNO_3$ ist das Ausgangsmaterial anderer Silberverbindungen. Es bildet eine Adsorptionsverbindung mit Eiweiß, welche alsbald durch Zersetzung zu schwarzem Silber reduziert wird und dabei die Salpetersäure des Nitrats langsam frei macht, die dann die Beizwirkung des Silbernitrats (Höllenstein) in der Wundmedizin bedingt.

Goldverbindungen.

Das leichtest zugängliche Salz des Goldes ist das zerfließliche Chlorid $AuCl_3 \cdot HCl$ oder $(AuCl_4)'H^{\cdot}$, das beim Verdunsten der Lösung in Königswasser — ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure — zurückbleibt, und das kristallisierte Natriumsalz dieser komplexen Chlorgoldsäure, $AuCl_4Na$. Durch schwache Reduktionsmittel schon scheidet sich aus diesen Verbindungen das Metall ab, so durch Eisenvitriol, Oxalsäure oder Wasserstoff. Vom einwertigen Ion sind nur Komplexe bekannt, wie das Natriumgoldcyanür $NaAu(CN)_2$ des Mac Arthur-Forrest-Prozesses der Goldextraktion.

39. Die zweite Gruppe des periodischen Systems.

Be, Mg; Ca, Sr, Ba, Ra; Zn, Cd, Hg.

Diese Gruppe enthält wieder eine Untergruppe der Leichtmetalle, die Elemente der alkalischen Erden, die den Alkalimetallen der ersten Gruppe entspricht: Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Radium, und eine der Schwermetalle, die Zinkgruppe mit Kadmium und Quecksilber, die der Kupfergruppe analog ist. Das Homologe mit dem größten Atomgewicht unter den Leichtmetallen dieser Gruppe ist das Radium, das einerseits die Eigenschaften des Baryums fortentwickelt zeigt, anderseits durch seine besondere Strahlungsenergie so sehr abweicht von allen anderen Elementen, daß es besonders behandelt werden soll. Auch hier nimmt die Basizität der

Digitized by Google

Oxyde in der Gruppe der Leichtmetalle mit steigendem Atomgewicht zu, in der der Schwermetalle ab, die Dichte der Elemente steigt in beiden. Die ganze Gruppe ist typisch zweiwertig und ausschließlich, wenn die Subhaloide des Calciums, wie $(CaCl)_x$, $(CaF)_y$, deren Molekulargewicht unbekannt ist, ebenso wie die Merkuroverbindungen, z. B. $(HgCl)_2$, durch Verdopplung des Moleküls sich der Zweiwertigkeit einfügen lassen.

40. Die Erdalkalimetalle: Beryllium und Magnesium; Calcium, Strontium und Baryum.

Zwei Elemente der Leichtmetallgruppe, Beryllium und Magnesium, unterscheiden sich auch in dieser Gruppe wieder stärker von den drei anderen, Calcium, Strontium, Baryum, die unter sich wieder vollkommen homolog erscheinen, wie das Kalium, Rubidium und Cäsium. Beryllium ähnelt wieder mehr dem Aluminium der dritten Gruppe, wie auch das Lithium der ersten Gruppe mehr dem Magnesium sich nähert. Aber das Magnesium muß mehr als Anfangsglied der Zinkgruppe gelten denn als typisches Erdalkalimetall, während doch in der ersten Gruppe das analoge Natrium überaus ähnlich dem Kalium und typischer Vertreter der Alkalimetalle ist. Das Anfangsglied Beryllium ist wieder ein seltenes Element, das wesentlich nur als Phenakit — Be_2SiO_4 —, ein farbloses Silikat des Berylliumoxyds, vorkommt und mit Aluminiumsilikat verbunden ist im farblosen Beryll, der durch Chromoxyd schön dunkelgrünfarbig als Smaragd, lichtgrün als Aquamarin, ein geschätzter Edelstein ist.

Die Metalle.

Beryllium ist als Element schwer ganz rein zu erhalten, und zwar nach einer allgemeinen Methode, seltene, wenig positive Metalle aus ihren Salzen zu gewinnen, nämlich aus dem leicht schmelzbaren Alkalidoppelfluorid durch das unedlere Natriummetall beim Erhitzen, wie man auch Titan, Zirkon, Thor darstellt und früher auch Aluminium gewann; oder man erhält es durch Reduktion des Oxyds, der Berylleerde BeO, im Kohlenlichtbogen, wie das Aluminium z. Z. aus der Tonerde Al_2O_3 gewonnen wird, oder schließlich durch Elektrolyse des Haloids $BeCl_2$ oder der leichteren Schmelzbarkeit willen des Alkalidoppelfluorids. Auf diesem letzten Wege gewinnt man auch Magnesium, aus dem Doppelchlorid des Carnallits, und die Metalle der seltenen Erden. Calcium-, Strontium- und Baryummetall (letzteres nur schwierig) lassen sich ebenso durch Elektrolyse aus den Haloïden darstellen nach Zusatz eines den Schmelzpunkt herabdrückenden anderen Haloidsalzes des gleichen oder eines positiveren Metalls, damit das zu gewinnende Metal rein und aus dem Schmelzfluß im festen Zustande erhalten, sein Schmelzpunkt nicht überschritten wird. Die Verbrennung der leicht

Digitized by Google

oxydierbaren Metalle an der Luft oder durch das Halogen der Anode hindert man bei Calcium und Strontium durch gleichmäßiges Herausziehen der Kathode aus dem hocherhitzten flüssigen Elektrolyten während des Versuchs in dem Maße, als sich Metall daran abscheidet, das nur eben noch die Schmelze berühren darf und dabei selbst wieder als leitende Elektrode dient.

Der Schmelzpunkt des Calciums liegt bei 760°, der des Magnesiums bei 651°, des Strontiums und des Baryums bei etwa 850°, des Berylliums aber höher, bei 1280°. Diese Elemente sehen wie die Alkalimetalle vollkommen metallisch aus und sind, wenn auch weniger als jene, immerhin gegen Oxydation durch feuchte Luft empfindlich, Baryum am meisten, aber auch Strontium und Calcium, und daher dagegen zu schützen. Die flüchtigen Verbindungen des Calciums färben die Flamme orange, die des Strontiums scharlachrot, des Baryums lichtgrün, und das Spektrum zeigt entsprechende Lichtlinien und -Bänder, nur das des Strontiums hat neben roten Lichtarten noch eine charakteristische Linie im blauen Spektralteil.

Beryllium ist, wenn man vom Wasserstoff absieht, das Metall mit dem kleinsten Äquivalentgewicht, 4.5, das es in präparativer Hinsicht chemisch wertvoll machen könnte, da man mit $4\frac{1}{2}$ kg beispielsweise 200 kg des edleren Quecksilbers abscheiden kann, nämlich sein Äquivalentgewicht, das gleich dem Atomgewicht in seinen Oxydulverbindungen (z. B. $HgNO_3$) ist. Beryllium ist, wie zu erwarten, weit beständiger gegen Oxydation durch Luft und Wasserdampf als Magnesium, dessen Verwendungsfähigkeit durch diese Empfindlichkeit trotz seiner bemerkenswert geringen Dichte (1,74) nur gering ist. Magnesium dient durch die hohe Lichtentwicklung beim Verbrennen, besonders in Mischung mit starken Oxydationsmitteln, wie Kaliumchlorat, Baryumsuperoxyd oder Kaliumpermanganat, zur photographisch benutzten Blitzlichterzeugung Das metallische Calcium nimmt reichlich Wasserstoff auf, wahrscheinlich zu einer chemischen Verbindung CaH_2, die sich mit Wasser unter Abgabe der doppelten Wasserstoffmenge zersetzt und daher für Luftschiffahrtszwecke beschränkte Anwendung findet:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2.$$

Die anderen Leichtmetalle dieser Gruppe haben als solche noch keine technische Anwendung gefunden.

Baryum und Strontium.

Baryum findet sich nicht sehr häufig in der Natur, meist als Sulfat (Schwerspat) $BaSO_4$, eines der schwerlöslichsten Salze der Chemie, seltener als Karbonat (Witherit) $BaCO_3$. In gleicher Verbindung, nur noch viel seltener, findet sich Strontium als Cölestin $SrSO_4$ bzw. Strontianit $SrCO_3$. Aus ihnen lassen sich die löslichen Nitrate und Chloride leicht gewinnen, die zur Erzeugung von Grün- bzw. Rotfeuer in der Feuerwerkerei dienen,

Digitized by Google

auch zur Darstellung von gefälltem Baryumsulfat, das als wenig deckkräftige und daher geringwertige, aber sehr beständige Malerfarbe (Permanentweiß) verwendet wird.

Calciumverbindungen.

Am meisten verbreitet ist das Calcium, das isomorph mit den entsprechenden Strontium- und Baryumverbindungen ist und als wasserfreies Sulfat (Anhydrit) $CaSO_4$ wie als Karbonat (Arragonit) $CaCO_3$ vorkommt und als Silikat (im Anorthitfeldspat) große Verbreitung hat. Das wasserhaltige natürliche Sulfat — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — ist der Gips oder Alabaster (Marienglas), der sein Wasser beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck oberhalb von 107° abgibt — „Gipskochen" — und in die unbeständigeren und daher löslicheren wasserärmeren Modifikationen übergeht, das Halbhydrat $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ (Stuckgips) und das Anhydrid Mit Wasser gehen diese wieder in das beständigere und daher weniger lösliche Hydrat über, wodurch bei richtig bemessenem Wasserzusatz dieses vollständig zu den ineinandergreifenden, verfilzten Nadeln des Gipses gebunden wird, die Masse also erstarrt und erhärtet. Oberhalb 120°, schnell bei 160°, bildet sich aus dem wasserhaltigen Gips die als Mineral Anhydrit genannte wasserfreie Substanz, die außerordentlich langsam, praktisch überhaupt nicht mehr mit Wasser fest wird oder „abbindet" (totgebrannter Gips). Der Stuckgips findet für Bauzwecke (Gipsdielen, -wände) und bildnerisch, sowie in der Chirurgie als Verband Anwendung.

Gips.

In der Regel kristallisieren die wasserreicheren Hydrate aus ihrer Lösung bei niedriger, die wasserarmen bei höherer Temperatur, weil die gesättigten Salzlösungen meist konzentrierter werden beim Erwärmen, also relativ niedrigere Dampftensionen haben und daher nur im Gleichgewicht mit wasserarmen Hydraten sein können. In dem verdunsteten Wasserbecken der Staßfurter Salzlager entstand trotz der niedrigen Temperatur strichweise der wasserarme Anhydrit anstatt des wasserhaltigen Gips, und zwar infolge großer Konzentration der gesättigten Salzlauge an leicht löslichen Magnesium- und Natriumsalzen.

Kalkstein.

Eine andere Modifikation kohlensauren Kalks als der rhombische Arragonit ist die bedeutungsvollere des hexagonalen Kalkspats, der rein als Doppelspat vorkommt und wegen seiner starken Doppelbrechung zur Erzeugung polarisierten Lichts gebraucht wird. Er entsteht aus dem unbeständigen Arragonit durch Umwandlung, in kryptokristalliner Form als Marmor, Kreide, Kalkstein, Korallen, Perlen, Muscheln, in Höhlen als Tropfstein (Stalagtiten u. Stalagmiten). Beim Calciumkarbonat liegt also Dimorphismus vor, und zwar nicht Enantiotropie, sondern Monotropie, weil nicht auch umgekehrt Kalkspat in Arragonit überführbar ist. Offenbar ist die Umwandlungstemperatur, oberhalb deren Arragonit beständig, Kalkspat unbeständig wird, dieser in jenen sich

Polymorphie.

Digitized by Google

daher umwandeln müßte, bei atmosphärischem Drucke so hoch, daß sich zuvor der kohlensaure Kalk zersetzt. Bei 800° kann diese Dissoziation des Kalksteins ausgeführt werden (Kalkbrennen), wodurch sich gebrannter Kalk bildet, da die Tension der entweichenden Kohlensäure alsdann die einer Atmosphäre überschreitet: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Praktisch geht es leichter, indem die Flammengase des technischen Kalk-Ringofens den Partialdruck der Kohlensäure dauernd niedriger halten, so daß er von der Tension im Kalkstein schon bei niedrigerer Ofentemperatur, bei 700°, überschritten wird, dort also schon Dissoziation eintritt.

Auf Zusatz von Wasser bildet sich aus gebranntem Kalk das Hydroxyd $Ca(OH)_2$, was mit so starker Entwicklung von Hydratationswärme verknüpft ist, daß das überschüssige Wasser siedet und verdampft (Ablöschen des Kalks). Im Gegensatz zu reinem „fettem" Kalk sintert ein unreiner Kalkstein durch Verunreinigung mit Magnesia MgO schlackenartig beim Brennen und bindet nur langsam das Wasser ab (Magerkalk). Der gelöschte Kalk findet als billigste, starke zweiwertige Base technische Verwendung. Er löst sich ein wenig in Wasser auf (Kalkwasser), und die Lösung dient dann zum Nachweis von Kohlensäure, welche damit den unlöslichen kohlensauren Kalk, also eine Trübung, erzeugt. Auch medizinisch findet Kalkwasser Verwendung. Wesentlich löslicher ist Baryt oder Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$, das für den gleichen Zweck benutzt wird, Strontian $Sr(OH)_2$ steht auch mit Bezug auf Löslichkeit in der Mitte zwischen beiden. Die Ausdrücke Kalk, Strontian, Baryt und Magnesia oder Bittererde für die Oxyde und Hydroxyde entstammen älterer Zeit, wie die Namen Kali und Natron für die entsprechenden Basen der Alkalimetalle gebraucht wurden. Man hielt sie früher für Elemente.

Mörtel. Der gelöschte Kalk $Ca(OH)_2$ findet größte Verwendung im Mörtel. Dies ist ein Gemenge von Kalk und Sand, um ihn porös und aufnahmefähig für Kohlensäure zu machen, die dadurch das Erhärten des Mörtels unter Bildung von Calciumkarbonat herbeiführt. Die porösen Bausteine werden dazu zuvor befeuchtet, um den gelösten Kalk in den Poren aufzunehmen und so eine innige „organische" Verbindung zwischen den einzelnen Steinen nach dem Übergang in Calciumkarbonat zu bewirken. Von den brennenden Koksöfen wird in Neubauten oftmals zur Beschleunigung des Vorgangs die dazu nötige Kohlensäure beschafft, die andernfalls später durch die ausgeatmete Luft der Baubewohner geliefert wird. Kann das hierbei entstehende Wasser aus dem Mörtelkalk unter der Wandbekleidung nicht verdunsten, so zeigen sich die Folgen feuchter Wohnräume: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$. Durch überschüssige Kohlensäure, wie sie die Bäche und Flüsse gelöst ent-

Digitized by Google

halten, wird das natürliche unlösliche Calciumkarbonat $CaCO_3$ der Erdkruste in lösliches Primärkarbonat $Ca(HCO_3)_2$ übergeführt:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

Dies macht das Wasser zusammen mit gelöstem Gips „hart". Beim Kochen und Abdampfen des Wassers im Kessel scheiden sich die unlöslichen beiden Salze, das Karbonat und Sulfat, wieder ab und bilden den Kesselstein. Durch Organismen wird dem Wasser der Kalk für Schalen- und Knochenbildung entzogen und so der Kohlenstoff der Landorganismen auf dem Weg über die Kohlensäure und die Seeorganismen in die Kalkgebirge des Meeres übergeführt.

Das Chlorid des Calciums $CaCl_2$ ist wasserfrei sehr hygroskopisch und dient daher als vorzügliches Trockenmittel, da es mit Feuchtigkeit in kristallwasserhaltiges Salz $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und schließlich in Lösung übergeht wie das wasserhaltige Chlorcalcium. Ähnlich zerfließlich ist Chlormagnesium $MgCl_2$, dessen konz. Lösung zum „Ölen" des Fadens der Spinnereien benutzt wird. Auch zum Befeuchten staubreicher Straßen hat man es verwendet.

Magnesium findet sich ebenfalls sehr reichlich in der Natur, und zwar als Silikat — Olivin Mg_2SiO_4, Speckstein, Meerschaum, Serpentin, Asbest, schwarzer Biotitglimmer — und in den Staßfurter Abraumsalzen und anderen Kalisalzlagern als lösliches Chlorid $MgCl_2$ oder Sulfat (Kieserit) $MgSO_4 \cdot H_2O$ und besonders als deren Doppelsalze mit Alkalien (Carnallit, Kainit, Polyhalit, Schönit). Auch als Karbonat (Magnesit) $MgCO_3$ und Doppelkarbonat mit Kalk (Dolomit) $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ kommt es vor und in natürlichen Bitterwässern als Magnesiumsulfat (Bittersalz), das mit 7 Mol. Wasser kristallisiert und isomorph mit den Vitriolen ist. Das Ion des Magnesiums schmeckt bitter, als Sulfat wird es wegen seiner milden physiologischen Wirkung auf den Darm medizinisch verwendet. Magnesium.

41. Die Zinkgruppe: Zink, Kadmium und Quecksilber.

Zink und Kadmium sind einander sehr ähnlich und zeigen die abgestuften physikalischen und chemischen Eigenschaften des Magnesiums. Quecksilber steht, wie auch das Gold der ersten Gruppe des periodischen Systems, etwas gesondert, es ist das edelste Metall dieser Gruppe. Sie sind leicht schmelzbar, Zink bei 433°, Kadmium bei 315°, Quecksilber bei —39,4°, und leicht zu verdampfen, so daß aus ihrer Dampfdichte das relative Molekulargewicht der Elemente sich bestimmen ließ, das einatomigen Molekeln entspricht. Kadmium begleitet in sehr geringen Mengen das Zink, das als Silikat (Galmei), als Karbonat (Edelgalmei) $ZnCO_3$ und als Sulfid (Blende) ZnS in der Natur vorkommt, während das edle Quecksilber außer dem wichtigsten sulfi- Vorkommen. Gewinnung der Metalle.

Digitized by Google

dischen Vorkommen im Zinnober HgS sich nur als Chlorür HgCl und Oxychlorid sowie als Metall (auch in amalgamiertem Zustand, d. h. mit anderen Metallen) findet, z. B. im österreichischen Idria, in Almaden in Spanien, in Mexiko, Kalifornien, Texas, neuerdings auch in Italien und China. Das Zinksulfid wird, wie die Sulfide allgemein, zuerst zu Oxyd abgeröstet, dies dann ebenso wie direkt das Karbonat mit Kohle zur Reduktion, und zwar bis zur Verdampfung des Zinks, erhitzt. Dabei verflüchtigt sich auch das Kadmium:

$$ZnS + 3O = SO_2 + ZnO;\ ZnCO_3 + 2C = 3CO + Zn.$$

Zinnober wird ohne oder mit Zusatz von Kalk, auch von Eisen, direkt zu flüchtigem Metall verröstet:

$$HgS + 2O = SO_2 + Hg;\ 4HgS + 4CaO = 3CaS + CaSO_4 + 4Hg.$$

Verwendung.

Zink dient zur Bedachung und zu billigem Kunstguß, als Rostschutzüberzug „galvanisierten" Eisenblechs, da es sich zwar schneller oxydiert als dieses, aber durch Bildung einer Karbonatoberfläche Schutz vor weiterem Rosten bietet. Das Kadmium wird wegen seines niedrigen Schmelzpunktes als Zusatz bei der Herstellung niedrig schmelzender Legierungen und sein Amalgam als Zahnfüllung verwendet. Das Oxyd des Zinks ZnO dient als wichtige Deckfarbe (Zinkweiß), da es nicht wie Bleifarben durch den Schwefelwasserstoff des Stoffwechsels in den Wohnräumen gelb wird; denn auch Zinksulfid ZnS ist weiß und wird in Mischung mit Baryumsulfat unter dem Namen Lithopone als billige und beständige, aber nicht sehr deckkräftige Farbe gebraucht. Schwefelkadmium dagegen, CdS, das ebenfalls Malerfarbe ist, sieht schön gelb aus (Kaisergelb). Das Zinkion hat adstringierende physiologische Eigenschaften. Das Sulfat $ZnSO_4$, Zinkvitriol, findet daher medizinische Verwendung; es ist schwach giftig, ebenso wie Chlorzink $ZnCl_2$, das zur Holzkonservierung dient. Seine Lösung reagiert durch hydrolytische Spaltung sauer, weil das Zinkoxyd nur eine schwache Base ist:

$$ZnCl_2 + H_2O = 2HCl + ZnO.$$

Solche schwache Basen bilden nicht nur Salze mit Säuren, sondern zeigen auch gegenüber sehr starken Basen oft Salzbildungsfähigkeit, indem sie selbst wie schwache Säuren reagieren. Daher löst sich Zinkhydroxyd nicht nur in Säure, sondern auch in Kali und Natron auf zu einem Salz, dem Zinkat:

$$Zn(OH)_2 + SO_4H_2 = ZnSO_4 + 2H_2O;\ 2KOH + ZnO_2H_2 = ZnO_2K_2 + 2H_2O.$$

Das metallische Quecksilber findet in der Physik und Chemie zum Absperren von Gasen viel Verwendung, weil es flüssig und luftbeständig ist, Glas nicht benetzt und als Normalmetall ohne Oberflächen-

Digitized by Google

Verschiedenheit physikalisch leicht definierbar ist. Seine hohe Dichte, 13,6 bei 0°, die geringe spez. Wärme, sein niedriger Schmelzpunkt und sein hoher Siedepunkt 358° machen es als Thermometer- und Barometerfüllung, als Widerstandseinheit u. a. geeignet. Mit Metallen legiert sich Quecksilber meist direkt zu Amalgamen, mit den Alkalimetallen heftig und unter Feuererscheinung durch Bildung chemischer Verbindungen. Mit wenig Metall sind die Amalgame flüssig wie Quecksilber, mit mehr Metall fest wie die andere Komponente. Das flüssige Metall verbindet sich mit Sauerstoff erst nach einer Oxydationsbeschleunigung durch Erhitzen auf 400 bis 500° zu rotem Oxyd HgO; durch Fällung aus den Mercurisalzen mit Basen entsteht auch Oxyd, das aber dann gelb gefärbt ist. Der Farbenunterschied ist keineswegs Folge eines größeren Unterschieds im Energieinhalt, also auf Allotropie zurückzuführen, sondern nur durch Verschiedenheit der Oberfläche, der Korngröße, bedingt, die durch Verreiben des gröberen roten Korns zu gelbem sich beseitigen läßt und daher auch nur geringe Änderung der physikalischen Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit, veranlaßt. Ferner wird Quecksilber in der Medizin benutzt, vor allem als Haloidsalz: das Merkurochlorid (Calomel) HgCl als gelindes Abführmittel, weil es kaum löslich ist, und das lösliche sehr giftige Merkurichlorid (Sublimat) $HgCl_2$, das schwerlösliche scharlachrote Quecksilberjodid HgJ_2 sowie das lösliche Cyanid $Hg(CN)_2$, die sämtlich stark antiseptisch und giftig wirken. Ferner wird verwendet in Salbenform das rotgelbe Oxyd und das Merkuriammonchlorid $HgNH_2Cl$, das weiße unschmelzbare „Präzipitat" mit ebenfalls antiseptischer Eigenschaft, welches aus Sublimat und Ammoniak entsteht. Das Merkurisulfid HgS dient in der roten beständigen, also schwerer löslichen allotropen Modifikation, als Malerfarbe (Zinnober). Es entsteht auch unter Wasser aus dem löslicheren schwarzen Sulfid durch Erhitzen.

Verbindungen des Quecksilbers.

Wie die Ionen aller schwachbasischen Metalle, so vom Gold, Platin, Silber, Eisen, Kadmium, Zink, so suchen sich auch die beiden Quecksilber-Ionen der Quecksilberoxyd- und -oxydul-Verbindungen durch Bildung von Komplexen zu verstärken, in denen die Konzentration des freien Metallions dadurch oft so gering ist, daß es nicht mehr als solches durch die üblichen Reagenzien erkannt werden kann. Die Löslichkeit eines Salzes wird aus dem gleichen Grunde der Verringerung der Ionkonzentration durch Komplexbildung oft vergrößert. So löst sich das schwerlösliche Quecksilberjodid HgJ_2 in Jodkalium leicht zum Komplex $(HgJ_4)K_2$, aus dem mit Kali das Quecksilberoxyd nicht mehr fällbar ist. Die klare alkalische Lösung — Neßlers Reagenz — dient als scharfer Nachweis von Spuren Ammoniak, das damit eine rotbraune Verbindung erzeugt von der Formel Hg_2NJ. Eine technisch benutzte organische Queck-

Digitized by Google

silberverbindung ist das Knallquecksilber $(CNO)_2Hg$, das als Initialzünder für Schießpulver in den kleinen Zündhütchen, für Sprengstoffe in den großen Sprengkapseln dient, und aus Alkohol und dem in konz. Salpetersäure gelösten Quecksilber in komplizierter Reaktion sich schwerlöslich abscheidet.

Als Salze schwacher Ionen, d. h. mit geringer Ionisierungstendenz, sind die einfachen Verbindungen des Quecksilbers wenig ionisiert, wie das Quecksilbercyanid und das Sublimat, und andere sind unlöslich, wie Merkurosulfat und Calomel, oder in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten unter Bildung basischer Salze wie Hydrargyrisulfat und -nitrat. Zur Darstellung der Verbindungen einwertigen Quecksilbers dient das lösliche Merkuronitrat $HgNO_3$, für die des zweiwertigen das Quecksilberchlorid oder Sublimat $HgCl_2$ als Ausgangsprodukt. Das Sublimat hat den Namen von seiner Reinigung, die durch Sublimation erfolgt, da es unzersetzt und ohne zu schmelzen flüchtig ist, der weiße Calomel trägt den Namen davon, daß er durch Ammoniak „schön schwarz" wird infolge Quecksilberabscheidung in feiner Verteilung.

42. Radium und radioaktive Stoffe.

Chemisch dem Baryum vollkommen ähnlich und ihm isomorph in allen Verbindungen ist das letzte Homologe dieser Gruppe, das Radium (Curie 1898) mit dem At. Gew. 226,5. Es findet sich mit dem Uran in dessen Vorkommen, z. B. in dem Uranpecherz von St. Joachimstal im Erzgebirge, das ca. 55 Proz. Uranoxyd U_3O_8 enthält mit etwa 1 g Radium pro 20 t Erz.

Die feste Beziehung zwischen der Menge Uran und Radium in den Erzen ist nach einer Hypothese bedingt durch den allmählichen Zerfall der radioaktiven Elemente mit größerem Atomgewicht, des Urans und Thoriums, in je eine Reihe einfacherer Zerfallsprodukte, die unter sich wieder eine gewisse Parallelität bei beiden Elementen aufweisen (Rutherford). Zu den aktiven Zerfallsprodukten des Urans zählt das Radium, das bestuntersuchte, zu denjenigen des Thoriums

Mesothorium und Aktinium.

das Mesothorium I (Hahn), das in reichlicherer Menge und daher viel preiswerter als Radium aus den thorhaltigen Mineralien, wie dem Thorianit und Monazitsande, gewonnen wird, und chemisch dem Thorium vollkommen ähnlich ist. Ein drittes radioaktives Element mit eigener Reihe von Zerfallsprodukten, das Aktinium, ist den Elementen der Edelerden in der dritten Gruppe des periodischen Systems ähnlich, aber noch wenig untersucht.

Radioaktivität.

Der weitere Atom-Zerfall des Radiums geht unter dauernder freiwilliger Verstrahlung von elektrischer und Wärme-Energie vor sich, der Radioaktivität, charakterisiert durch die dabei erzeugte Ionisation, d. i.

Digitized by Google

Leitfähigkeit, der Luft und viele chemische Wirkungen, sowie durch Erwärmung der Umgebung. 138 cal/g gibt stündlich das Radium ab, in 10 Tagen so viel als die gleiche Menge (1 g) Wasserstoff bei der völligen Verbrennung zu flüssigem Wasser entwickelt. Da aber der Umsatz des Radiums in 10 Tagen durch Wägung kaum nachweisbar ist, so stellt dies eine zuvor ungeahnte Energiekonzentration dar, welche den besonderen zuvor unbekannten Vorgängen intraatomarer Zerfallsreaktion zuzuschreiben ist, und die auffälligen starken Strahlungswirkungen des Urans, Thors und ihrer weiteren Zerfallsprodukte erklärt. Man berechnet sogar, daß die Wärmeabstrahlung der Erde in den Weltenraum durch diesen Zerfall radioaktiver Stoffe einen vollen Ausgleich findet.

Messung und Verhalten der Strahlung.

Durch die sonst üblichen Mittel zur Reaktionsbeschleunigung, wie Konzentrationserhöhung, Temperatursteigerung und Katalysatoren, ist die Geschwindigkeit dieses Atomzerfalls nicht zu beeinflussen, so daß die Zeit, bis zu welcher die radioaktiven Stoffe als Elemente oder als Verbindungen nur noch die Hälfte ihrer Anfangsaktivität zeigen, die Halbwertszeit, als ihre charakteristische Konstante gilt. Sie läßt sich bestimmen, unter Benutzung der absoluten E.S.E. als Maßeinheit oder der etwa tausendmal größeren konventionellen „Mache"-Einheiten, aus der „Abklingungskurve", welche sich aus der zeitlich gemessenen Entladung eines geladenen Elektroskops u. a. Instrumente durch einen Kondensator ergibt, der durch den Sättigungsstrom der Strahlung radioaktiver Substanzen geladen ist. Die Empfindlichkeit dieser elektrometrischen Methode zum Nachweis radioaktiver Stoffe, mit welcher noch 10^{-12} g Radium im Meerwasser erkennbar wird, ist noch 150000 mal größer als die spektroskopisch-analytische Methode (S. 53). 10^{10} Elektroskope könnten in Sekunden-Bruchteilen noch von 1 mg Radium entladen werden.

Die Strahlung besteht aus wesentlich drei verschiedenen Bestandteilen, α, β, γ benannt. Ein Teil (α) verhält sich ähnlich den von der Anode eines stark evakuierten Plückerrohrs ausgesandten (Kanal-) Strahlen, wird leicht von dünnem Metall und stark in Luft absorbiert, hat also nur geringe „Reichweite", deren Größe ebenfalls eine Konstante radioaktiver Stoffe ist, und wird aus der gradlinigen Richtung im elektromagnetischen Felde wie bewegte positive Gasionen abgelenkt. Aus der Ablenkung läßt sich auf das Verhältnis von Ladung zu Masse der Teilchen schließen, das sie als Heliumatome mit je 2 Ionenladungen erkennen läßt. Diese α-Strahlung ist bei Radium am intensivsten. In der Tat ist die Zersetzung des Radiums und seiner Zerfallsprodukte mit dauernder Heliumentwicklung verknüpft: 0,15 ccm/g/Jahr (Ramsay). Die β-Strahlung entspricht in ihren Eigenschaften den von der Kathode eines Plückerrohrs ausgehenden Kathodenstrahlen, wird also im elektromagnetischen Felde nach der entgegengesetzten Seite stark ab-

Digitized by Google

gelenkt wie die α-Strahlen, und die (möglicherweise nur scheinbare) Masse dieser negativen sog. Elektronen ist annähernd gleich 1/2000 des Wasserstoffatoms. Die γ-Strahlen lassen sich nicht ablenken, zeigen starkes Durchdringungsvermögen und ähneln darin den Röntgenstrahlen, den sekundär in der Glaswandung entstandenen Ätherwellen von etwa Lichtgeschwindigkeit, sie gehen durch Glas und selbst dickeres Metall hindurch.

Die unsichtbare Strahlung wird durch viele Stoffe infolge Absorption der Strahlung als Fluoreszenz sichtbar, so durch Zinksulfid (Sidotblende), Diamant, Flußspat, Wolframate, Baryumplatincyanür u. a., und auch das schwache Eigenleuchten in Luft beruht auf Stickstoff-Fluoreszenz. Das Aufblitzen (Scintillieren) des Sidot-Blendeschirmes durch die Strahlung gestattet für einen bekannten kleinen Ausschnitt des Gesamtvolumens im Spintheriskop die α-Teilchen zu zählen, deren Einzelladung bekannt ist, und damit die Aktivität der α-Strahlung eines Präparates direkt zu bestimmen. Die Strahlung zersetzt Wasser zu Knallgas, ozonisiert Sauerstoff, färbt Glas und z. B. Steinsalz innerhalb ihrer Reichweite braun bis violett, wie die chemische Einwirkung der Röntgenstrahlen, und ist, wie danach zu erwarten, auch photographisch wirksam. Gerade diese letzte Eigenschaft führte zur Entdeckung der Radioaktivität (Becquerel).

Atomzerfall. Bei ihrem Zerfall verlieren die radioaktiven Substanzen, wie schon erwähnt, mit ihren großen Energiemengen auch stofflich, wenn auch außerordentlich wenig, und außer dem entwickelten Helium entsteht dabei als Zerfallsprodukt u. a. ein ebenfalls chemisch ganz indifferentes **Niton.** Gas, Niton genannt. Es läßt sich durch fraktioniertes Ausfrieren (Sdp.—65°) vom Helium trennen. Seine Dichte = 111 (H = 1) gibt ihm bei Annahme einatomiger Molekeln den letzten Platz in der Nullgruppe der inaktiven Elemente des periodischen Systems mit dem Atomgewicht 222 neben den Elementen Radium, Thor und Uran mit noch größerem Atomgewicht. Es ist wohl kein Zufall, daß nur die Elemente mit größtem Atomgewicht solche freiwillige Spaltung aufweisen, radioaktiv sind, also noch nicht der Boyleschen Definition der Einfachheit und Unveränderlichkeit eines Elements entsprechen, wenn sie auch nicht willkürlich veränderlich sind.

Prouts Hypothese. Die alte Hypothese (Prout), wonach alle Elemente Kondensationsprodukte eines Urelements sind und dadurch auch die Kompliziertheit ihrer Spektra bedingen, ist nun so zu verstehen, daß der Energieumsatz bei der Elementen-Verwandlung so ungewöhnlich groß ist, daß er mit unseren bisherigen Mitteln entgegen alchimistischer Spekulation nicht bewirkt werden kann, daß die heutigen Elemente nicht willkürlich zu zerlegen sind, ihr freiwilliger Zerfall in einfachere Stoffe aber bei den

Digitized by Google

allermeisten so langsam verläuft, daß er unserer relativ kurzen Beobachtungszeit entgeht. Hat doch das Thorium eine Halbwertszeit von 10^{10}, das Uran von $5 \cdot 10^9$ Jahren, sein stark reaktives Zerfallsprodukt, das Radium, noch eine solche von 2000 Jahren (Mesothorium nur von $5^1/_2$ Jahren), und es ist nach dem Verhalten der 14 Zerfallsprodukte des Urans und nach ihrem Atomgewicht die Annahme nicht unwahrscheinlich, daß das Endprodukt des Zerfalls das Blei ist, das sich in der Tat mit dem Uran stets vergesellschaftet findet.

Emanation.

Niton ist das direkte Zerfallsprodukt der gasförmigen „Emanation" radioaktiver Stoffe, welche diese aussenden, und die an der Oberfläche der Umgebung adsorbiert wird, dieser die „induzierte Radioaktivität" verleiht. Die Stärke der Induktion richtet sich nach der Stärke des Radio-Aktivators. Die Emanation entwickelt sich nur bis zum Gleichgewicht und klingt daher je nach der Ursprungssubstanz nach deren Entfernung in charakteristischer Zeit ab. Ihr Volumen-Betrag von 1 g Radium ist im Gleichgewicht 0,54 cbmm; ihr Sättigungsstrom ist $= 2{,}7 \cdot 10^6$ E.S.E. $= 1$ „Curie". Durch diese Emanation sind viele Quellwässer aus aktivem Gestein (meist Urgestein, wie in Joachimsthal, Gastein, Baden-Baden, Nauheim, Kreuznach, Wiesbaden), und ebenso die Luft radioaktiv. Wasser und Luft können auch durch den Emanationsstrom radioaktiver Stoffe zu Heilzwecken künstlich aktiv gemacht werden in den künstlichen Radiumwässern und -bädern bzw. den Emanatorien zum Inhalieren aktiver Luft. Ihre Eigenschaften sind genau diejenigen der radioaktiven Substanzen selbst, nur weniger stark und in der Regel kurzlebig. Auf dieser Eigenschaft der radioaktiven Stoffe und ihrer Emanationen, durch große Oberflächen adsorbiert zu werden, läßt sich auch ihre Gewinnung aus Lösungen der Stoffe gründen mit Hilfe von porösem oder kolloidem leicht wieder entfernbaren Material, an dessen Oberfläche sie aufgenommen werden, und nach deren Verbrennung oder Verflüchtigung sie zurückbleiben (Ebler).

Physiologische Wirkungen.

Durch die starke Energieentwicklung, ihre Radioaktivität, wirken radioaktive Stoffe heilkräftig, ähnlich den Röntgenstrahlen, besonders gewebezerstörend und reizend, so daß sie vor allem gegen Krebswucherungen erfolgreiche Anwendung finden. Sie wirken bakterizid und erzeugen Kopfweh. Ihre Eigenschaft, die Harnsäureablagerungen zu zersetzen und dadurch löslich zu machen, bedingt ihre Verwendung gegen Gichtleiden.

Das Metall.

Metallisches Radium läßt sich durch kathodisch-elektrolytische Abscheidung aus Lösungen als Amalgam niederschlagen mit Quecksilber als Kathode, nach dessen Verflüchtigung es silberweiß zurückbleibt vom Schmelzpunkt 700° und mit chemischen Eigenschaften sehr ähnlich dem Baryum. Das Spektrum der Radiumverbindungen enthält entprechend

Digitized by Google

ihrer karminroten Flammenfärbung zwei Linien im roten, andere im orangen und grünen Teil des Spektrums.

43. Die dritte Gruppe des periodischen Systems.

B; Al, Gl, In, Tl; Sc, Y, La, Yb usw.

Entsprechend der allgemeinen Abnahme der Basizität der Elemente in den horizontalen Reihen des Systems ist das erste Element dieser Gruppe, das dreiwertige Bor, bereits ein Metalloid, sein Oxyd B_2O_3 bildet mit Wasser eine Säure, die Borsäure H_3BO_3, mit Basen Salze, deren bekanntestes das Natriumsalz, der Borax ist. Das folgende Element Aluminium ist ein ausgesprochenes Metall, sein Oxyd, die Tonerde Al_2O_3, ist der Typ einer Erde, d. h. es schmilzt erst bei hoher Temperatur und bildet mit Säuren Salze, z. B. $AlCl_3$, aus denen die Erde durch Basen wieder ausfällt:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl.$$

Aber beim Aluminium ist das Oxyd, oder besser sein Hydrat, noch so wenig basisch, daß es, wie das Zinkoxydhydrat, zugleich wie eine Säure mit starken Basen Salze, die Aluminate, erzeugt, d. h. es wirkt amphoter: $AlO_3H_3 + 3KOH = AlO_3K_3 + 3H_2O$.

44. Die Metalle der seltenen Erden.

Wesentlich positiver als Aluminium, überhaupt von allen dreiwertigen Elementen die positivsten, sind die Homologen dieser Gruppe, die Metalle der seltenen Erden, das negativste davon ist das Scandium; die Oxyde vom Yttrium und Lanthan sind die am meisten basischen von allen Erdmetallen. Dazu ist das ebenfalls sehr basische Ytterbium, bzw. die beiden neuesten Zwillinge, aus denen es sich zusammensetzt, das negativere Aldebaranium oder Neo-Ytterbium, das positivere Cassiopeium oder Lutetium, zu erwähnen, und alle weiteren Metalle der sog. seltenen Erden, die einander sehr ähnlich und isomorph sind und keinen Platz in der gewöhnlichen Anordnung des periodischen Systems finden (21). Dies sind die Metalle der Terbinerden: Samarium, Terbium, Europium, Gadolinium, deren Typ das Samarium ist, und deren Oxyde, an sich farblos, vom dunkelbraunen Terbinperoxyd angefärbt sind. Dazu kommen die Metalle der Erbinerden, das Erbium mit rosafarbigem Oxyd und das Holmium, Thulium und Dysprosium, die am schwersten aus dem natürlichen Gemenge aller seltenen Erden abscheidbar sind. Bezüglich der Basizität stehen diese beiden Gruppen der Erbin- und Terbinerden zwischen den Oxyden der zu Anfang genannten fünf Elemente, welche Glieder zweier großer Hauptgruppen sind, der Yttererden: Scandium, Yttrium und Ytterbium, und der Ceriterden, zu denen außer dem Lanthan, dem

Digitized by Google

Neodym und Praseodym noch das dreiwertige Cer gehört. Cer tritt aber auch charakteristisch und salzbildend vierwertig auf und gehört daher zur 4. Gruppe des periodischen Systems, zugleich mit dem ausschließlich vierwertigen Thorium, dessen Oxyd, die Thorerde ThO_2, mit dem Ceroxyd die Hauptbestandteile der natürlich vorkommenden seltenen Erden sind, jedenfalls die technisch allein wichtigen wegen ihrer Verwendung als Skelett der Mäntel des Auerschen Gasglühlichts. Charakteristisch verschieden von den andern sind die Elemente der farbigen Erbiumgruppe und des Zwillingsmetalls Didym, das Neodym und Praseodym. Ihre oft farblosen Salze geben in Kristallen und in Lösung ein Absorptionsspektrum wie farbige Lösungen, d. h. absorbieren Teile des hindurchgehenden farblosen Lichts, so daß dessen Spektrum nur noch unvollkommen ist, von dunklen Linien, Streifen und Banden durchzogen wird, deren Lage ebenso charakteristisch für jede Substanz ist, wie das Emissionsspektrum der zu hoher Temperatur erhitzten Salze. Die Neodymsalze sind schön violettrot, die des Praseodyms, wie der Name sagt, grün, so daß Gemenge beider komplementärfarbigen Salze oft zu farblosen Didymlösungen sich mischen.

Absorptionsspektren.

Die seltenen Erden sind zuerst in Skandinavien gefunden und zuerst auch von dortigen Forschern untersucht worden — von Berzelius das Cer, von Ekeberg das Yttrium, von Mosander das Lanthan, von Nilson das Scandium, von Cleve das Holmium und Thulium —, später von Bunsen, Marignac, Lecoq de Boisbaudran und Auer von Welsbach. Jetzt kommt ihre Hauptmenge von Brasilien und Carolina aus dem Monazitsande, d. s. Phosphate der Ceriterden mit Thorsilikat, oder aus dem Orthit und Cerit, wasserhaltigen Silikaten der Ceriterden (mit 60 % Cer), der Thorerde und der Yttererden, die sich als Silikat aber reichlicher im Gadolinit, im Euxenit neben Beryllium, und als Phosphate im Xenotim finden. Die Erbin- und Terbinerden sind seltener, z. B. ist Europium nur zu 0,02 Proz. im Monazit, auch weniger untersucht (Urbain, Demarçay), und es ist nicht unmöglich, daß sich manche von ihnen noch als schwer trennbare Gemische von noch unbekannten sehr ähnlichen Elementen erweisen.

Vorkommen und Geschichte.

Der Aufschluß des Monazitsandes erfolgt durch Schmelzen mit Kali oder durch konz. Schwefelsäure. Zuerst wird aus der Lösung das Cer als schwer lösliches Natriumsulfatdoppelsalz gefällt, zusammen mit Lanthan, darauf das Thor durch Nitrit. Die Trennung der übrigen Erden erfolgt durch komplizierte Methoden fraktionierter Kristallisation von Doppelnitraten — die vom Lanthan und Didym sind schwer löslich — oder von Doppelsulfaten, wobei die Yttriumsalze in Lösung bleiben, oder auch von Oxalaten oder Chromaten, oder durch fraktionierte Fällung

Aufschluß und Trennung.

Digitized by Google

mit Ammoniak oder Natron oder schließlich durch fraktionierte Zersetzung von Nitraten oder Sulfaten durch Glühen. Die Reihenfolge steigender Basizität nach den Zersetzungstemperaturen der Sulfate bei gleichem Druck ist folgende: Cer, Scandium, Samarium, Gadolinium, Neodym, Praseodym, Erbium, Aldebaranium (Ytterbium), Cassiopeium, Yttrium, Lanthan, wobei wahrscheinlich die nicht näher in dieser Richtung untersuchten Elemente Holmium, Dysprosium und Thulium sich zwischen Scandium und Samarium einreihen werden.

Die Metalle. Nur aus einigen Erden sind bereits durch Schmelzelektrolyse der Chloride die Elementarmetalle isoliert worden (Muthmann), neben dem Cer vom Schmelzpunkt 623° das Praseodym, Neodym und Lanthan mit den bzw. Schmpt. 940°, 840° und 810°, auch das Samarium, und sie zeigen entsprechend der großen Basizität der Erden auch große Energieentwicklung bei ihrer Oxydation, ähnlich dem Magnesium und Aluminium.

45. Bor.

Das dreiwertige Bor ist, wie erwähnt, ganz ohne Beziehungen zu den Metallen der seltenen Erden, noch mehr als das Lithium und Beryllium ähnelt es dem zweiten Element der folgenden Gruppe, dem vierwertigen metalloiden Silicium. Es bildet wie dieses eine gasförmige Wasserstoffverbindung BH_3, wenn auch dieselbe noch nicht rein gewonnen ist. Im festen Bor befindet sich meist noch ein anderer Borwasserstoff festen Aggregatzustandes. Wie elementares Silicium entsteht es durch Reduktion seines Oxyds mit Aluminium bei hoher Temperatur, und das auf diesem Wege kristallisierte Bor, das aber mit wenig Aluminium legiert erhalten wird, ist von diamantähnlicher Härte und ähnlichem Glanze. Es ist ungleich beständiger gegen Oxydation und Salzbildung als das mit Magnesiummetall schon bei 700° erhaltene amorphe Bor, so daß auch dieses Element, wie der Sauerstoff und viele andere, in zwei allotropen Modifikationen von ganz verschiedenen Eigenschaften existiert.

Mit Stickstoff vereinigt es sich wie die Erdalkalimetalle zum Nitrid BN, das mit Wasser unter Bildung des Hydroxyds, der Borsäure, Ammoniak gibt, weil diese schwache Base mit der ebenfalls schwachen Säure kein hydrolysebeständiges Salz bildet:

$$BN + 3HOH = BO_3H_3 + NH_3.$$

Durch Oxydation an der Luft oder mit konz. Salpetersäure entsteht aus dem Element das Oxyd B_2O_3, ein Säureanhydrid, das auch durch Glühen der natürlichen Borsäure $B(OH)_3$, des Sassolins, entsteht und mit Wasser wieder zu Borsäure wird. Als nicht flüchtiges Säureanhydrid

Digitized by Google

vermag es beim Erhitzen alle flüchtigen sauren Oxyde aus ihren Salzen auszutreiben, wie das der Schwefelsäure und Salpetersäure, obwohl die Borsäure nur eine sehr schwache, d. h. wenig dissoziierte Säure ist. Unter Wasserverlust entsteht beim Glühen aus der normalen oder Orthosäure mit 3OH-Gruppen $B(OH)_3$ die einwertige oder Metasäure O=B–OH, wie bei allen mehrbasischen schwachen Säuren. Aber selbst ihre Monobasizität ist für die schwache Säure noch zu groß, um mit selbst starken Alkalien wie Natron beständige Salze der Formel BO_2Na zu geben, es treten vielmehr mehrere Metaborsäuremoleküle, mindestens vier, zusammen, um unter Austritt von Wasser eine zweibasische Tetraborsäure $H_2B_4O_7$ zu bilden, deren beständiges Natriumsalz der Borax ist, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$: Borax.

$$4BO \cdot OH = HO \cdot B\overset{O}{\underset{O}{:}}B \cdot O \cdot B\overset{O}{\underset{O}{:}}B \cdot OH + H_2O.$$

Solche komplexe Polysäuren oder kondensierte Säuren bilden alle schwächeren Säuren — Kieselsäure, Phosphorsäure, Wolfram- und Molybdänsäure —, um ihr schwaches Ion (z. B. BO_2') durch Anlagerung von Neutralteilen (B_2O_3) zu verstärken: $2BO_2' + B_2O_3 = B_4O_7''$.

Borate schmelzen leicht, ebenso wie Borsäureanhydrid, zu durchsichtigen, glasartigen Schmelzen, ähnlich denjenigen, die von Salzen anderer nicht flüchtiger Säuren, Silikaten, Phosphaten erzeugt werden. Wie diese haben sie die Eigenschaft, kleine Mengen Metalloxyd homogen zur Salzbildung oder auch nur als Lösung aufzunehmen, oft unter schöner charakteristischer Färbung, die dann zur Erkennung der Metalle dient; es geschieht dies in den Boraxperlen am Platindraht oder Magnesiastäbchen. Dabei färbt das Oxyd des Chroms die Perle grün, des Kobalts tiefblau, des Nickels braun. Diese Lösungsfähigkeit des Borax für Metalloxyde bedingt seine Verwendung als Lötstein zur Reinigung der Metallflächen von Oxydüberzügen, die das Haften des Lotes beeinträchtigen. Bleiborat zeigt besonders starke Lichtbrechung und wird daher optischen Glassätzen zugefügt und auch für Edelsteinimitationen verwendet. In den Borosilikatgläsern vertritt das Boroxyd direkt einen Teil Kieselsäure, wodurch zwar das Erweichen des Glases begünstigt wird, aber der Ausdehnungskoeffizient beim Erhitzen sich vermindert, welche Eigenschaft für Thermometerglas, Lampenzylinder und chemisches Geräteglas (Jenaer Glas) sehr wichtig ist. Die freie Borsäure H_3BO_3 ist mit Wasserdämpfen flüchtig und findet sich daher im Dampf mancher heißen Quellen, z. B. in den toskanischen Maremmen (Fumarolen). Die glänzenden Blättchen werden als schwaches Antiseptikum benutzt und dienten früher auch zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln, sollen aber in größerer Menge giftige Eigenschaften zeigen. Borate. Borsäure.

Digitized by Google

46. Aluminium; Gallium, Indium, Thallium.

Noch mehr als das Magnesium in der 2. Gruppe des periodischen Systems gehört hier das Aluminium zur zweiten Unterabteilung dieser Gruppe, der des Galliums mit den Homologen Indium und Thallium.

Voraus-bestimmung von Elementen.

Mit überraschendem Erfolg wurde vor der Entdeckung des Galliums (Lecoq de Boisbaudran) dieses Metall von Mendelejeff, der Lücke des periodischen Systems entsprechend, als Eka-aluminium, das Scandium der Erdmetalle zugleich als Ekabor mit den entsprechend abgestuften Eigenschaften vorausgesagt. Wie das Gallium findet sich auch Indium (Reich und Richter) und das Thallium (Crookes) in der Zinkblende — Gallium etwa 1:100000 —, und ihre Entdeckung im Flugstaubkanal und im Bleikammerschlamm bei der Verarbeitung der Zinkblende auf Kammerschwefelsäure war ein neuer Triumph der Spektralanalyse. In regelmäßiger Verschiebung wandern die Spektrallinien der Metalle dieser Gruppen mit abnehmendem Atomgewicht und gleichzeitig abnehmender Basizität der Oxyde von hellgrün nach ultraviolett. Thallium brennt mit grüner Flamme, wie sein Name andeutet, Indium mit blauer Flamme und hat indigblaue Linien, Gallium violette, Aluminium Linien im ultravioletten Teil. Analog ändert sich die Dichte von etwa 12 beim Thallium zur Dichte 2,58 beim Aluminium. Der Schmelzpunkt dagegen, der regelmäßig von 290° für Thallium, über 176° für Indium nach 30° bei Gallium sinkt, macht zum Aluminium den unerwarteten Riesensprung auf 660°.

Wertigkeit.

Die Elemente dieser Gruppe sind wesentlich dreiwertig, Aluminium fast ausschließlich, Gallium auch zweiwertig, Indium und Thallium sowohl ein-, zwei- und dreiwertig. Gallium und Indiummetall werden einfach elektrolytisch aus ihren Lösungen gefällt, das Thallium bequemer durch das unedlere Zink. Thallium ist das Schnabeltier der Metalle genannt worden, weil es als einwertiges Metall einmal alkaliähnlich ist — Hydroxyd und Karbonat sind löslich, wie Natronlauge und Soda, seine Salze sind isomorph mit analogen Alkaliverbindungen —, dann aber ist es auch wieder silberähnlich — das schwarze Sulfid, das weiße Chlorid und gelbe Jodid sind unlöslich, das Fluorid ist löslich —. Als dreiwertiges Metall ist es aber in seinen Verbindungen vollkommen ähnlich und isomorph mit den Verbindungen dreiwertigen Aluminiums, Galliums und Indiums.

Aluminium.

Weitaus das wichtigste Element in der Gruppe ist das Aluminium, das mit 7,8 Proz. an der Erdkrustenbildung beteiligt, in fast allen kristallinen Silikaten enthalten ist. Im Ton (Aluminiumsilikat), der rein Kaolin heißt, befindet es sich als Oxyd neben Kieselsäure, im Feldspat und Glimmer noch mit Alkalien oder Erdalkalien, als Doppelfluorid $AlF_3 \cdot 3NaF$ im Kryolith, der seiner leichteren Schmelzbarkeit wegen als Zusatz zur reinen

Digitized by Google

Tonerde Al_2O_3 bei der schmelzelektrolytischen Darstellung des Metalls dient. In der Natur findet sich wasserhaltige Tonerde als Bauxit, nach seinem französischen Fundort Baux genannt. In der Lösung seines Natriumsalzes, des Aluminats AlO_3Na_3, ist durch hydrolytische Spaltung die sehr schwache Säure AlO_3H_3 als Kolloid klar gelöst, und daraus durch Zusatz von „Keimen" kristallinen Hydrats seine Umwandlung und die Ausflockung dieser beständigeren kristallinen Modifikation zu erreichen. Dies ist die technische Reingewinnung der Tonerde (Bayer). Hydrolytische Spaltung erfahren auch die Aluminiumsalze der schwachen Säuren, insbesondere Acetat $Al(C_2H_3O_2)_3$ und Fluorid AlF_3, aber auch Sulfat $Al_2(SO_4)_3$, die daher als Farbbeizen für Baumwolle Benutzung finden. Beim Erhitzen der damit getränkten Stoffe wächst die Hydrolyse infolge der endothermen Wasserdissoziation und damit der OH-Ionen-Vermehrung, und es flocken auf der Faser die Tonerde und ihre basischen Salze als Hydrogel aus. Dies hält den kolloiden Farbstoff, der sonst nicht darauf haftet, als Adsorptions- oder Kolloid-Verbindung mit charakteristischer Farbe fest, z. B. Alizarin kirschrot. Viele Salze anderer schwacher Basen, also vor allem Schwermetallsalze von Zinn, Chrom, Eisen, Titan, dienen als solche Metallbeizen in der Beizenfärberei der Baumwolle. In ähnlicher Weise gebraucht man das Sulfat des Aluminiums und sein Doppelsalz, den Kalialaun $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, im Papierleim, indem in der kolloiden Papierfaser eine ähnliche Adsorptionsverbindung mit zugefügtem Harz und der Tonerde entsteht. Auch zur Imprägnierung von Holz und als Desinfektionssubstanz hat Alaun Verwendung gefunden. Ein Metallsalz der schwachen Säure AlO_3H_3, und zwar das Kobaltsalz, ist das bei Rotglut aus den beiden Oxyden zu erhaltende Thénardsche Blau; das Magnesiumsalz ist der als Halbedelstein benutzte Spinell, das Berylliumsalz ist der Chrysoberyll, alle von der Formel $Al_2O_3 \cdot R^{II}O$ (R^{II} = Co, Mg, Be). Tonerde.

In kristallisierter Form heißt das Aluminiumoxyd Korund, nach Diamant in der mineralogischen Härteskala*) der härteste Typus. Schön rot oder blau gefärbt durch Spuren isomorphen Chromoxyds bzw. vielleicht auch durch Kobaltoxyd, heißt es Rubin bzw. Saphir, in anderen Farben, vielleicht durch Titanoxyd gefärbt, orientalischer Saphir, die sämtlich aus schmelzflüssiger Tonerde durch sehr langsame Abkühlung künstlich zu gewinnen sind. Braunrot durch verunreinigendes Eisenoxyd ist es der Schmirgel, der als Schleifmaterial sehr wichtig ist. Korund.

Für die Elektrolyse der Tonerde Al_2O_3 und zur Erhaltung des Das Metall.

*) 1. Talkum oder Graphit, 2. Gips oder Steinsalz, 3. Kalkspat, 4. Flußspat, 5. Apatit, 6. Feldspat, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant.

Digitized by Google

flüssigen Zustandes (bei Zusatz von Kryolyth 1000°) bedarf es bei der technischen Aluminiumdarstellung des Riesenstroms von 8000 Amp. für 1 qm kathodischer Elektrodenfläche (Graphitfutter) bei 5 Volt Spannung, und zur Gewinnung von 1 kg Metall sind ca. 22,5 Kilowattstunden = 30 HP-Stunden erforderlich. Kohle dient als Anode und verzehrt sich dabei durch Oxydation zu Kohlenoxydgas. Der große Aufwand an Energie zur Abscheidung wird annähernd umgekehrt auch wieder frei, wenn das Metall sich zu Oxyd oxydiert, so daß hier selbst bei Verwendung vom exothermen Eisenoxyd Fe_2O_3 als Sauerstoffträger die Temperatur eines Gemischs von pulverisiertem Aluminium und Eisenoxyd — Goldschmidts Thermit — bis auf 3000° steigen kann. Dies Gemenge dient daher dazu, Eisenbrüche, beispielsweise bei Bahnschienen auf der Strecke, lokal zu vernieten oder infolge der hohen Temperatur zu verschweißen, wobei das freigewordene schmelzflüssige Eisen gleichzeitig zur Lasche an der Bruchstelle wird, während die spez. leichtere Tonerdeschlacke obenauf schwimmt und in der Hitze vor Oxydation schützt:

Thermit.

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe.$$

In gleicher Weise dient das Verfahren auch zur Reindarstellung kohlefreier anderer schwerflüssiger Metalle und ihrer Legierungen, so von Chrom, Mangan, Titan, Vanadin u. a., deren Oxyde im feuerbeständigen Magnesiatiegel mit Aluminiumpulver gemischt und ohne Erhitzung von außen durch eine einfache besonders lebhafte chemische Reaktion einer „Zündkirsche“ aus Aluminiumpulver und Chlorat zur Einwirkung gebracht werden. So gewinnt man auch Legierungen wie Ferromangan, Ferrowolfram, Ferrochrom, Ferrotitan, Chrommangan u. a., die als Zusätze bei der Spezialstahlfabrikation dienen. Bei der Darstellung von Chrom besteht die kristallisierte Tonerde aus Rubinen, indessen zu dünn infolge zu schneller Abkühlung, um als Schmucksteine zu dienen, nur brauchbar als harte Achsenlager für Uhrwerke u. dgl. Die hohe Wärmeentwicklung bei der Oxydation bedingt auch die Verwendung des Aluminiums als Zusatz für Sprengstoffe, die einen Sauerstoffträger, z. B. Ammoniaksalpeter NH_4NO_3, und außerdem gasliefernde Komponenten, z. B. Kohlenstoffträger, enthalten.

Das zinnweiße, d. h. bläuliche Metall ist walz- und schweißbar und durch sein geringes spez. Gewicht und seine gute elektrische Leitfähigkeit, die halb so groß wie die des Kupfers ist, geeignet, als Leiter bei großen Stromstärken zu dienen. Die große Oxydationsfähigkeit des Metalls durch Luft und Wasser bleibt durch den Schutz des Oberflächenoxyds beschränkt, als Amalgam aber wird es durch die wechselnde Oberfläche vom Wasserdampf der Luft lebhaft oxydiert. Seine Verwendungsfähigkeit in der Metallverarbeitung ist durch seine geringe

Digitized by Google

Zug- und Druckfestigkeit und seine Salzbildung mit starken Säuren und Basen beschränkt, die es unter Wasserstoffentwicklung angreifen:

$$Al + 3HCl = AlCl_3 + 3H; \quad Al + 3KOH = AlO_3K_3 + 3H.$$

Nur schwachen Säuren und Basen vermag das Metall und das sowohl schwachsaure wie schwachbasische Oxyd zu widerstehen, so daß das Metall zu Kochgeschirren und Infusionskesseln dient oder auch hier in Legierungen verwendet wird. Magnalium mit 10 bis 25 Proz. Magnesium ist eine solche spez. leichte Legierung, und die goldfarbige Stahlbronze mit 5 bis 12 % Aluminium neben Kupfer und wenig Bor wird wegen ihrer Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Durchbiegen zu Wagebalken u. a. benutzt.

Passivität.

In verdünnter Salpetersäure löst sich Aluminium auffallenderweise nicht, indem sich auch hierbei oberflächlich eine widerstandsfähige Oxydschicht bildet. Man bezeichnet dieses Phänomen unerwarteter Reaktionslosigkeit, das noch viele andere Metalle unter wechselnden Bedingungen zeigen, z. B. Tantal, Platin, insbesondere aber Eisen und Chrom in Salpetersäure, als Passivität. Ob in allen Fällen eine indifferente Deckschicht die Ursache bildet, ist noch nicht ausgemacht, aber wohl wahrscheinlich.

Nitrid.

Mit Stickstoff verbindet sich Aluminium ebenfalls direkt unter Bildung von Nitrid AlN und wird daher zur Vermeidung von Gaslunkern in der Eisengießerei dem Guß zugesetzt, gemeinsam mit dem gleicherweise befähigten Titan (Lunkerthermit). Die Bildung von Nitrid aus Stickstoff vollzieht sich auch mit einem zur hellsten Weißglut erhitzten Gemenge von Tonerde und Kohle:

$$Al_2O_3 + 3C + 2N = 2AlN + 3CO,$$

und da die Nitride mit Wasserdampf Ammoniak bilden, so wird dieser Prozeß künftig vielleicht von hoher Bedeutung für die Ammoniakgewinnung aus Luft und für die Stickstoffdüngung werden (Serpek).

47. Die Vierte Gruppe des periodischen Systems.

C, Si; Ge, Sn, Pb; Ti, Zr, Ce, Th.

Typisch vierwertig sind die beiden Glieder der zwei kleinen Perioden dieser Gruppe, der Kohlenstoff und das Silicium. Nur im Kohlenoxyd CO ist der Kohlenstoff sicher zweiwertig, und vielleicht noch in wenigen organischen Verbindungen, z. B. der Blausäure C=N–H, während vom Silicium eine andere als Vierwertigkeit nicht sicher bisher festgestellt ist. Dreiwertig ist der Kohlenstoff vielleicht im Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C^{III}$. Beide Elemente sind durchaus Metalloide mit gasförmigen Wasserstoffverbindungen, von denen die des Kohlenstoffs in großer Zahl bekannt sind, z. B. Methan CH_4, Äthylen C_2H_4, Acetylen C_2H_2. Auch ihre Homologen in den vier großen Perioden, das Titan, Zirkon, Cer und Thor und auch die näheren

Digitized by Google

Homologen des Siliciums, die Metalle der Untergruppe Germanium, Zinn, Blei, sind nur schwach basischer Natur, so daß ihre löslichen Salze, selbst die des Bleis, hydrolytisch gespalten sind; um so weniger basisch sind sie natürlich, je höher die Wertigkeit des Metalls ist. So zeigt sich das Oxyd zweiwertigen Zinns SnO noch basischer Salzbildung, d. h. mit Säuren, fähig, während das Oxyd vierwertigen Zinns SnO_2 als Zinnsäure SnO_4H_4 mit Basen Salze, die Stannate, gibt. Das sehr seltene Germanium (Cl. Winkler) des Argyroditminerals hat ein dem Zinn sehr ähnliches Aussehen und analoge chemische Eigenschaften, ist also ein zwei- und vierwertiges Metall, steht aber dem metalloidischen Silicium ebenfalls nahe, kristallisiert regulär und bildet eine gasförmige Wasserstoffverbindung GeH_4. Auch seine Eigenschaften, wie die des Galliums und Skandiums, sind als die eines hypothetischen Ekasiliciums von Mendelejeff sehr vollkommen an der Hand der Eigenschaften der benachbarten Elemente in der gleichen Reihe und Gruppe des periodischen Systems vorausgesagt worden. Sein Schmelzpunkt, etwa 900°, zeigt den Übergang vom Silicium, das bei Weißglut erst schmilzt, zu dem Zinn, dessen Schmelzpunkt 233° noch niedriger liegt als der des Bleis 234°. Das spez. Gewicht des Bleis 11,25 ist am größten, die Dichte vom Zinn ist nur 7,3, vom Germanium 5,5 und vom Silizium 2,5.

48. Die Gruppe des Titans: Titan, Zirkon, Cer, Thor.

Titan. Die Oxyde dieser Metalle zählen zu den Erden. Die Gruppe ist ebenfalls vierwertig, das Zirkon und Thor sogar ausschließlich, das Cer auch dreiwertig, vom Titan sind dazu noch Verbindungen mit zweiwertigem Metall bekannt. Titan ist am verbreitetsten, es kommt aber nicht in großen Mengen vor. Sein an sich farbloses Oxyd TiO_2 findet sich polymorph, d. h. in mehreren Kristallsystemen, in der Natur und ist durch Verunreinigungen braun bis schwarz als Rutil und Brookit, und verschiedenfarbig als Anatas. Es bildet als saures Oxyd mit Basen unbeständige oder unlösliche Salze, die Titanate, z. B. das natürliche Titaneisen $FeTiO_3$. Die Salze dreiwertigen Titans, z. B. $TiCl_3$, haben ein violettes Ion $Ti^{\cdots}$, entstehen durch Reduktion aus vierwertigem und sind ihrerseits Reduktionsmittel. Es gibt noch ein höheres Oxyd, TiO_3, das aber nur mit Hydroperoxyd aus Verbindungen des vierwertigen Titans entsteht, und daher wohl kein Polyoxyd, sondern ein Peroxyd oder richtiger vielleicht eine Titan-Persäure sein wird, $Ti{=}O{<}^{OH}_{OOH}$. Durch ihre charakteristische Orangefärbung dient

Digitized by Google

sie dem Nachweis von Hydroperoxyd und seinen Abkömmlingen und auch zur quantitativen Titanbestimmung dureh Vergleich der Farbtiefe.

Zirkon. Cer. Thor.

Das Zirkon (Klaproth) findet sich in der Natur als Erde ZrO_2, oder als silikatisches Mineral gleichen Namens, $ZrSiO_4$, als braunroter Schmuckstein Hyazinth genannt. Das Thor (Berzelius) findet sich analog im Thorianit, der 75 Proz. Thorerde neben Uran- und Ceroxyd enthält, im Thorit als Silikat $ThSiO_4$ und ebenso im Monazit, einem Gemisch mit Cerosilikat und den Phosphaten der sog. seltenen Erden der dritten Gruppe des periodischen Systems. Wie diese Erden, und wie der glühbeständige Kalk und die Magnesia, strahlt Zirkonerde bei hoher Temperatur viel Licht aus; ihr Gemenge mit Thorerde und Magnesia bildete die Stiftmasse der Nernstlampe, die aber erst mit steigender Temperatur den elektrischen Strom genügend leitet, daher vorgewärmt werden muß und dadurch die technische Bedeutung verlor. Auf diesem großen Lichtemissionsvermögen beruht auch die Verwendung von Ceri- und Thorerde im Verhältnis von 0,9 zu 99,1 Proz. in den Auerglühkörpern, die durch Tränken von Baumwollgeweben mit dem Nitratgemisch der beiden Metalle und durch Glühen in sehr heißer Preßgasflamme hergestellt werden. Für den Transport wird die Form des Oxydskeletts durch einen leicht abbrennbaren Überzug geschützt. Die hohe Lichtstärke des Auerlichts kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß dem orangebraunen Ceroxyd CeO_2, das sich in nur kleiner Menge auf dem sehr voluminösen weißen Thoroxyd ThO_2 in feinster Verteilung befindet, eine auswählende Strahlung für kurzwelliges Licht eigentümlich ist, so daß das langwellige ultrarote und energiereiche Licht zur Steigerung der Temperatur ausgenutzt wird; deren fünfter Potenz proportional aber wächst die Lichtstärke. Begünstigt wird dies noch durch die geringe spez. Wärme des Mantels aus Thoroxyd und seine große Porosität, d. h. geringe Masse. Natürliche Zirkonerde ZrO_2 findet Verwendung als Material, das selbst außerordentlich hohen Temperaturen ohne zu schmelzen widersteht. Als Trübungsmittel für weiße Email vermag es infolge schwer entfernbarer Eisenspuren das gebräuchliche Zinnoxyd noch nicht vollkommen zu ersetzen. Durch den leichten Valenzwechsel bei Cero- und Cerisalzen kommt eine katalytische Wirkung für die Sauerstoffübertragung bei gewissen Autoxydationen zustande, indem sich schnell mit Sauerstoff aus dem Cerosalz das Cerisalz bildet, das ebenso schnell an den oxydationsfähigen Akzeptor, z. B. Traubenzucker, den Sauerstoff unter Rückbildung von Cerosalz abgeben kann. Thorerde ThO_2 hat sich neuerdings als Katalysator bei hohen Temperaturen für Wasserstoffübertragung bewährt.

Nernstlicht.

Auerlicht.

Die vierwertigen Fluoride der schwachen Basen von Titan, Zirkon

Die Metalle.

Digitized by Google

und Thor bilden isomorphe Komplexe wie das Kaliumfluortitanat und analoge: K_2TiF_6, K_2ZrF_6, K_2ThF_6. Aus der Schmelze dieser Salze können elektrolytisch kathodisch oder durch metallisches Natrium die freien Metalle gewonnen werden, die kristallisiert auch aus ihren Oxyden durch Aluminium entstehen. In feiner Verteilung sind die Metalle selbstentzündlich, in derben Kristallen, durch eine Oxydhaut geschützt, beständig. Von ihnen hat Thorium das größte spez. Gewicht 11,0, Titan das kleinste. Titan verbindet sich leicht mit Stickstoff zu Nitriden verschiedener Zusammensetzung. Das Cermetall wird durch Schmelzelektrolyse aus den Chloriden kathodisch gewonnen und findet als Legierung mit Eisen — zwecks feiner Verteilung und Härtevergrößerung — in den Zündsteinen der automatischen Feuerzeuge Verwendung zur Bildung heißer Funken durch Reibung oder Schlag, die dann ein brennbares Gasgemisch von Holzgeist oder Benzin und Luft entzünden. Reines Cer schmilzt bei 623°, die andern Elemente erst bei vollkommener Weißglut.

49. Die Gruppe des Kohlenstoffs; Silicium.

Silicium ist nur quantitativ das weitaus wichtigste Element der ganzen Gruppe, Kohlenstoff besitzt als die wesentlichste Energiequelle (Heizstoff) und als Träger des Lebens und der organisierten Welt — er ist zu $17^1/_2$ Proz. im menschlichen Körper enthalten —, als Grundstoff der gesamten organischen Chemie ungleich größere Bedeutung. Die Verbindungen beider Elemente haben naturgemäß analoge chemische Zusammensetzung, sind aber ganz verschieden. Dem bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen sauren Kohlendioxydgas CO_2, dem Anhydrid der Kohlensäure CO_3H_2, entspricht das saure Siliciumoxyd SiO_2, das Anhydrid der Kieselsäure SiO_3H_2, das aber erst bei 1700° schmilzt. Ihr Unterschied im chemischen Verhalten kommt auch darin zum Ausdruck, daß sie sich miteinander zu einer farblosen kristallisierten chemischen Verbindung der Formel SiC, dem Carborundum, vereinigen. Es wird wegen seiner diamantähnlichen Härte als Schleifmittel benutzt und bei der hohen Temperatur des elektrischen Widerstandofens aus einem Gemenge von Kieselsäure (Sand) und Kohle hergestellt unter Entwicklung von Kohlenoxyd: $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$. Bei weniger Kohle soll sich das dem Kohlenoxydgas CO analoge SiO, das Silicon, bilden, das im Gegensatz zu Kohlenoxyd aber nur bei höchsten Temperaturen etwas flüchtig ist. Die Erwartung, daß sich entsprechend der organischen Chemie des Kohlenstoffs eine Siliciumchemie mit analogen Verbindungen würde finden lassen, hat sich nicht bestätigt. Nur einige Substanzen konnten dargestellt werden, welche analoge chemische Zusammensetzung, sonst aber nichts

Carborundum.

Silicium.

Digitized by Google

Gemeinsames haben mit den entsprechenden organischen Körpern, die C statt Si enthalten, z. B. Siliciumchloroform $SiHCl_3$, die Silicooxalsäure $Si_2O_4H_2$, das Silicohexan Si_2H_6.

Kohlenstoff und Silicium kommen wie das Bor in mehreren allotropen Modifikationen vor. Amorphes Silicium entsteht bei relativ niedriger Temperatur aus Kieselsäure durch Reduktion mit unedlen Metallen wie Magnesium als weiches dunkelbraunes Pulver ohne elektrische Leitfähigkeit. Im elektrischen Lichtbogenofen aus Kieselsäure durch Kohlenstoff und Eisen oder Carborundum reduziert: $SiO_2 + 2SiC = 2CO + 3Si$, ist es kristallisiert, hat die Härte von Quarz (Nr. 7 der Härteskala) und leitet die Elektrizität wie ein Metall. Seine analog gewonnene Legierung mit Eisen — Ferrosilicium — findet Verwendung als Zusatz bei der Stahlerzeugung, siliciumreiche Legierungen auch zur Wasserstoffentwicklung mit Alkali für militärische Luftschiffahrtszwecke, weil diese festen Reagenzien im Gegensatz zu flüssigen Säuren leicht transportabel sind:

$$Si + 4KOH = SiO_4K_4 + 4H.$$

50. Kohlenstoff.

Allotropie.

Vom Kohlenstoff gibt es außer der amorphen Kohle zwei kristallisierte Modifikationen, zwischen denen der allergrößte Unterschied besteht: der hexagonale, graue und den elektrischen Strom gut leitende Graphit, einer der weichsten aller Stoffe, Typus der Härte 1, und der härteste aller Stoffe, Typus der Härte 10, der reguläre, durchsichtige, nicht leitende Diamant. Die unbeständigste Form ist natürlich die amorphe Kohle, die primäre Stufe der fossilen Kohlenstoffbildung, sei es als Torf, als Braunkohle, Steinkohle oder Anthrazit — der bis zu 98 Proz. Kohlenstoff hat — mit kontinuierlich steigendem Gehalt (von 50—98 Proz.) an Kohlenstoff, entsprechend kürzerer oder längerer Verkohlungszeit der Pflanzensubstanz. Die amorphe Kohle zeigt demgemäß bei der Oxydation zu Kohlensäure die größte Verbrennungswärme, nämlich 97650 cal pro Grammatom, d. h. für 12 g Kohle. Wesentlich beständiger sind der Diamant mit nur 94430 cal und der Graphit mit noch ein wenig geringerer Wärmetönung bei der Verbrennung, 94380 cal, in Übereinstimmung mit ihrer viel größeren Dichte: Kohle hat nur 1,8, Graphit 2,2, Diamant gar 3,5. Da der Wärmeunterschied bei der Verbrennung der beiden kristallisierten Kohlenstoffmodifikationen bei Zimmertemperatur nur sehr klein ist, so darf daraus nicht auf freie Energie bei der Umwandlung von Diamant in Graphit geschlossen und deshalb Graphit als die beständigere Modifikation angesehen werden, im Gegensatz zur größeren Härte und Dichte des Diamanten. Die tatsächlich beobachtete Umwandlung von Diamant in Graphit unter

Diamant.

Künstliche Diamantbildung.

Digitized by Google

Luftabschluß bei etwa 300° kann vielmehr bedeuten, daß diese Temperatur angenähert der Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen ist, oberhalb dessen nur Graphit, unterhalb dessen nur Diamant unter gewöhnlichem Druck beständig erhalten werden kann. Dies ist in Übereinstimmung mit der Änderung ihrer spez. Wärmen bei Temperatursteigerung, die auf denselben Umwandlungspunkt schließen läßt. Danach wäre in Anbetracht der offenbar geringen Energiedifferenz in der Umwandlung beider Modifikationen und der relativ niedrigen Temperatur ihrer Umwandlung auf eine so abnorm kleine Umwandlungs-Geschwindigkeit zu schließen, daß unter gewöhnlichem Druck ohne geeigneten Katalysator eine Diamant-Synthese aus Graphit praktisch unmöglich erscheint. Da aber die Umwandlung Graphit → Diamant mit starker Volumenverminderung verläuft, so wird sie nach dem Le Chatelierschen Satz von Aktion und Reaktion (S. 44) durch großen Druck begünstigt, umgekehrt die Graphitbildung gehindert werden, die z. B. durch 10000 Atm., wie sich berechnen läßt, noch bei der Temperatur schmelzenden Eisens vermieden werden kann. Dies mögen aber die natürlichen Bedingungen der Diamant-Bildung sein: hoher Druck und relativ niedrige Temperatur. Jedenfalls scheint es gelungen zu sein (Moissan), den in schmelzendem Eisen, also bei 1200—1500°, gelösten Kohlenstoff nach dem Abschrecken der Schmelze unter dem ungeheuren Drucke, der sich infolge der Ausdehnung des Eisens beim Erstarren unter der kalten Metallkruste ausbildet, bei der herrschenden hohen Temperatur im Innern als Diamant kristallisieren zu lassen.

In der Natur fand sich Diamant bisher noch nicht auf unzweifelhaft primärer Lagerstätte, sondern stets alluvial im angeschwemmten Geschiebe, Flußsande usw., in verwittertem Schiefer oder in blauem Serpentin-Ton. Der größte bisher gefundene ist der von Pretoria im Gewicht von 3022 Karat (ca. 600 g). Unreiner schwarzer „Carbonado" wird zum Bohren in hartem Gestein verwendet und als Schleifmaterial für Schmuckdiamanten. Die hohe Lichtablenkung und Lichtstreuung zugleich rufen das schöne Farbenspiel hervor, das mit Härte, Glanz und Seltenheit, zuweilen neben schöner Färbung, seinen Wert bedingt. Auch Diamant verbrennt, nach dem anfänglichen Erhitzen zwecks Beschleunigung des Vorgangs, wie Graphit und Kohle, in Sauerstoff unter hellem Glanze zu Kohlensäure.

Graphit. Neben natürlichem blättrigen Graphit, d. h. Schreibstiftmaterial (Wasserblei), des Urgebirges wird künstlicher Graphit aus Kohle gewonnen (Acheson) durch Abdestillation der Verunreinigungen im elektrischen Ofen und als Schmiermaterial gegen Reibung unter hohem Druck benutzt. Der natürliche Graphit dient wegen seiner Unschmelzbarkeit zu Schmelzgefäßen, ferner in der Galvanoplastik als leitender

Digitized by Google

Überzug der Elektrodenmatrizen, der feinere Graphit aber nach Tonzusatz, welcher seine Härte bestimmt, für Bleistifte. Als Elektroden- und Lichtbogenmaterial wird er vielfach benutzt, jedoch hier auch ersetzt durch leitenden Retortengraphit, der aus kohlenstoffhaltigen Gasen, Acetylen, Petroleum, durch Dissoziation bei höherer Temperatur entsteht, zwar ein guter Leiter, aber sehr hart und daher kein wahrer Graphit ist. Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht aus Graphit die Graphitsäure und weiterhin Mellithsäure, von der man weiß, daß sie ein Benzolderivat mit 12 Kohlenstoffatomen ist, deren sechs daher einen Ring bilden (69.) Da erfahrungsgemäß durch diesen Vorgang der Oxydation mit Salpetersäure nur Molekülzertrümmerungen stattfinden, so muß auf ein wesentlich größeres Molekül des Graphits geschlossen werden, und man nimmt an, daß die zweiten sechs gebliebenen Kohlenstoffatome am Benzolringe der Graphitsäure die Überreste je eines andern Benzolringes sind, die den Zellen der Bienenwaben ähnlich das Graphitmolekül zuvor zusammensetzten. Das Kohlenstoff-Molekül.

Die fossile amorphe Kohle entsteht in der Natur aus Pflanzenresten durch einen langsamen Vermoderungsprozeß unter Abgabe von Wasser, Kohlendioxyd und Methan. Ihre feinste Verteilung, der Ruß, entsteht technisch durch unvollständige Verbrennung von Gasen, z. B. von Acetylen C_2H_2, oder durch Erhitzen von Kohlenoxyd mit Kalk Kohle. Ruß.

$$C_2H_2 + O = H_2O + 2C; \quad CaO + 2CO = CaCO_3 + C.$$

Dies letzte Verfahren dient auch zur Abscheidung des relativ schweren Kohlenoxyds aus den sonst spez. leichten Heizgasen der Kohle — Wasserstoff und Methan — für Luftschiffahrts-Zwecke, und auch für die Ammoniaksynthese NH_3 zur Erzeugung von reinem Wasserstoff aus dem Wassergas, dem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, wie es aus glühender Kohle und Wasserdampf entsteht: $C + H_2O = H_2 + CO$. Der Ruß findet als Farbe (Frankfurter Schwarz und chinesische Tusche) Verwendung. Durch trockene Destillation kohlenstoffhaltiger Substanzen erhält man je nach dem Ausgangsmaterial Kohle mit mehr oder weniger Verunreinigung durch Salze, wie Kaliumkarbonat (Holzasche) u. a., die als Holz-, Tierkohle, Knochen- und Blutkohle bezeichnet wird. Blutkohle verwendet man wegen ihrer großen Oberfläche zur Adsorption von amorphen Kolloiden aus Flüssigkeiten, oder auch zur Absorption von übelriechenden oder schädlichen Gasen und benutzt sie daher zur Reinigung von Trink- und Abwässern, zur Entfärbung von Zuckersaft u. ä., zur Aufnahme von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus der Luft und, infolge der durch Sauerstoffabsorption bedingten Oxydationswirkung, auch als Antiseptikum. Koks ist der Rückstand trockener Destillation von Kohle, die noch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel von den Pflanzensubstanzen Leuchtgas.

Digitized by Google

her enthält, wodurch hierbei neben dem Teer und dem Ammoniak des Gaswassers das Leuchtgas entsteht. Nach seiner Reinigung von einem Teil der Kohlensäure und kleinen Mengen Blausäure und Schwefelwasserstoff enthält das Leuchtgas folgende Bestandteile: etwa 40 bis 50 Proz. Wasserstoff, 30 bis 40 Proz. Methan, 7 bis 9 Proz. Kohlenoxyd, 3 bis 5 Proz. schwere Kohlenwasserstoffe — Acetylen und Äthylen —, 2 Proz. Kohlensäure, einige Prozent Stickstoff und wenig Sauerstoff.

Hochofen-Gleichgewicht.

Bei der vollkommenen Verbrennung von Koks entsteht Kohlendioxyd, das erst oberhalb 2000° sich zersetzt zu Kohlenoxyd und Sauerstoff: $CO_2 = CO + O$. Bei Gegenwart von überschüssiger Kohle dagegen bildet sich schon oberhalb 500° Kohlenoxyd, mit steigender Temperatur in immer wachsenden Mengen: $CO_2 + C = 2CO$, so daß bei der Reduktion von Metalloxyden mit Kohle im Hochofen in Anbetracht der für genügende Reaktions-Geschwindigkeit notwendigen hohen Temperatur nur ein Bruchteil des primär gebildeten Kohlenoxyds weiter zu Kohlendioxyd oxydiert, und deshalb nur ein Teil der Kohle voll ausgenutzt wird; denn schon oberhalb 900° entsteht fast nur Kohlenoxyd. Weil ferner beim Übergang von 1 Mol. Kohlenoxyd in 1 Mol. Kohlensäure durch das oxydierende Metalloxyd sich das Gasvolumen nicht ändert, z. B. $CuO + CO = Cu + CO_2$, so würde auch eine Druckänderung im Hochofen nach van't Hoffs Satz vom verschiebbaren Gleichgewicht keinen Einfluß haben; denn Druck begünstigt nur Reaktionen, die unter Volumenverminderung verlaufen (S. 45). Es werden daher diese kohlenoxydhaltigen Hochofengase (Gichtgase) in besonders konstruierten Motoren durch Verbrennung zu Kohlendioxyd noch vollständig ausgenutzt.

Heizgase.

Die Darstellung von Kohlensäure aus Kohle ist deshalb nur bei niederer Temperatur unterhalb 500° möglich und die Bildung von Kohlenoxyd dort unmöglich, weil die Aufnahme des zweiten Sauerstoffatoms bei niedriger Temperatur mit mehr als der doppelten Wärmeentwicklung verknüpft ist, als die des ersten, so daß anstatt Kohlenoxyd hier die Kohlensäure entsteht. Als Generatorgas bezeichnet man das bei hoher Temperatur aus Kohle und Luft entstehende Heizgas, das demnach aus Kohlenoxyd und Stickstoff neben kleineren Mengen Kohlensäure besteht. Aus glühender Kohle und Wasserdampf bilden sich bei 1200° unter Wärmeaufnahme, d. h. Abkühlung, gleiche Volumina Kohlenoxyd und Wasserstoff, d. i. Wassergas, neben wenig Kohlensäure, deren Menge aber bei niedrigerer Temperatur wächst. Das Gemisch von Wassergas mit Generatorgas, das durch erneutes Heißblasen der abgekühlten Kohle mit Luft in wechselweiser Operation entsteht, bzw. in ununterbrochenem Verfahren durch

Digitized by Google

direktes gleichzeitiges Blasen mit Luft und Wasserdampf, heißt Halbwassergas (Dowson). Der bequemen Dosierung, der völligen und schnellen Verbrennung wegen, die höhere Temperatur erreichen läßt, und wegen der fast vollständigen Gewinnung des Kohlenstickstoffs mit Wasserdampf als Ammoniak dienen diese drei Heizgase technisch vielfach statt Kohle zur Heizung, wenngleich diese Vorteile mit einem Wärmeverlust von etwa 8 Proz. bei der Darstellung erkauft werden.

Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd CO ist farblos, geruchlos und brennt mit blauem schwachem Licht, im Überschuß von Luft unter Kohlensäurebildung mit farbloser Flamme. Völlig trocken reagiert Kohlenoxyd nicht mit Sauerstoff, als Katalysator muß eine Spur Wasser mitwirken. Da man unter Verbrennung jede schnelle Oxydation bei mindestens etwa 500° versteht, die bei Gasen mit Flammenbildung verläuft, so ist auch umgekehrt Sauerstoff in Kohlenoxyd brennbar. In der Flamme des Bunsenbrenners bei dem aus einer Düse Leuchtgas ausströmt und seitlich aus Zuglöchern nach dem Injektorprinzip Luft mit sich reißt, zeigt sich dementsprechend ein innerer blauleuchtender Kegel der Verbrennung von Luftsauerstoff im Leuchtgas, das dann im äußern Kegel durch Außenluft völlig verbrennt. An der Grenze beider Kegel ist die heißeste Stelle mit etwa 2000°, so daß ein sehr feiner Platindraht, dessen Schmelzpunkt 1725° ist, darin schmilzt. Durch den Gasüberschuß wird an der Austrittsstelle des Brenners die Temperatur niedrig gehalten, und dadurch im Verein mit genügender Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemenges ein Zurückschlagen der Verbrennung verhütet. Ohne Mischung mit Luft brennt Leuchtgas mit leuchtender Flamme, indem die Produkte unvollständiger Verbrennung im Innern der Flamme, Äthylen, Acetylen und Kohlenstoff, durch die hohe Temperatur, welche von außen her durch Luft erzeugt wird, Licht ausstrahlen. Der Bunsenbrenner des Auerlichts bedarf zur Erzeugung hoher Temperatur nur eines Heizgases, nicht mehr eines Leuchtgases. Der Giftigkeit des Kohlenoxyds wegen kann aber das sonst sehr geeignete Wassergas ausgedehnte Verwendung hierzu nicht finden.

Flamme des Bunsenbrenners.

Kohlenoxyd verdrängt aus dem blutroten Oxyhämoglobin des Blutes den Sauerstoff, verbindet sich mit dem Hämoglobin und bildet ein kirschrotes Kohlenoxyd-Hämoglobin, das nur langsam wieder aufnahmefähig wird für Sauerstoff, so daß Erstickung des Organismus eintritt. Mit Natron bildet sich bei 200° aus Kohlenoxyd unter Druck das ameisensaure Natrium: $NaOH + CO = HCOONa$, aus dem bei 360° unter Wasserstoffabspaltung oxalsaures Natrium technisch gewonnen wird: $2HCOONa = H_2 + C_2O_4Na_2$.

Kohlensäure.

Das Kohlendioxyd CO_2 ist kein neutrales Gas wie Kohlenoxyd, es bildet vielmehr mit Basen Salze, die Karbonate, z. B. den Kalkstein

Digitized by Google

$CaCO_3$. Es löst sich in Wasser zu etwa gleichem Volumen, und wie allgemein bei Gasen wächst die Löslichkeit proportional dem Gasdrucke (Gesetz von Henry), da Wasser nicht merklich sein Volumen durch Druck ändert. Bei Druckaufhebung entweicht langsam der Überschuß, z. B. aus dem natürlichen Sprudelsäuerling oder den künstlichen Kohlensäurewässern. In Sekt und Bier entsteht Kohlensäure neben Alkohol durch Vergärung von Zucker (71):

$$C_6H_{12}O_6 \text{ (Traubenzucker)} = 2C_2H_5OH \text{ (Alkohol)} + 2CO_2.$$

Das Kohlendioxyd-Gas ist etwa um die Hälfte schwerer als Luft, es sammelt sich daher am Boden der Gärungskeller und in den Höhlen natürlichen Vorkommens, z. B. der Hundsgrotte in Neapel, an. In Burgbrohl am Rhein z. B. entströmen mehr als 300 kg täglich der Erde. Kohlendioxyd kommt als Flüssigkeit von 35 Atm. Dampfdruck bei 0°, von 77 Atm. bei 31,5°, in Stahlzylindern in den Handel; seine kritische Temperatur ist 31,5° C. Der hohe Gasdruck der Flüssigkeit dient als leichttransportable motorische Kraft zur Hebung von kleinen Flüssigkeitsmengen, z. B. in Bierdruckapparaten. Der Schmelzpunkt —57° liegt höher als der Siedepunkt bei Atmosphärendruck —79°, so daß der feste Kohlensäureschnee direkt vergast, ohne sich erst schmelzend zu verflüssigen, d. h. er sublimiert. Infolge der Temperaturerniedrigung, welche die Verdampfung der flüssigen Kohlensäure beim Ausfließenlassen aus dem Stahlzylinder bedingt, bildet sich nur dieser feste Schnee an der Luft, keine Flüssigkeit. Erst unter Druck schmilzt Kohlensäure, weil dadurch der sehr veränderliche Siedepunkt der Flüssigkeit sich über den nur wenig veränderten Schmelzpunkt der festen Substanz hinaus erhöht. Der starke Wärmeverbrauch beim Entspannen der Flüssigkeit und Verdampfen der festen Kohlensäure macht sie geeignet zur Kälteerzeugung, besonders in Mischung mit Äther als benetzende und schwer gefrierbare Flüssigkeit. Die große Verdampfungswärme, welche verflüssigte oder fest gewordene Gase beim Sieden oder Sublimieren brauchen, dient allgemein zur Erzeugung der niedrigsten Temperaturen, so daß z. B. in verdampfender fester Kohlensäure das Quecksilber sofort erstarrt, in flüssiger Luft Äther und Alkohol fest wird. Aus eben dem Grunde ist Kohlensäure wie Ammoniak oder flüssige Luft als Betriebsflüssigkeit für Kältemaschinen zur Eisfabrikation im Gebrauch.

Karbonate. In wäßriger Lösung ist das Kohlendioxyd als schwache zweibasische Säure vorhanden, als Kohlensäure H_2CO_3. Die Karbonate selbst der starken Alkalien, wie Soda Na_2CO_3 und Pottasche K_2CO_3, sind daher hydrolytisch gespalten, die andern sind unlöslich. Die primären Karbonate sind oft löslich wie $Ca(HCO_3)_2$, wodurch Kalk, Blei und Eisenoxydul in natürlichen kohlensäurehaltigen Wässern in Lösung gehalten

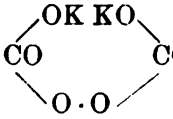
Digitized by Google

werden, beim Erhitzen aber oder beim Stehen an der Luft unter Abgabe von Kohlensäure ausfallen:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_3H_2\ (= CO_2 + H_2O).$$

Weil die schwache Säure wenig löslich und auch flüchtig ist, so wird sie von stärkeren und beständigeren Säuren aus den Salzen unter Aufbrausen ausgetrieben, schon von Essigsäure, was zur Erkennung von Karbonaten dient.

Perkarbonat.

Kaliumperkarbonat, das Salz der Kohlenperoxydsäure  , wird aus abgekühlter Pottaschelösung K_2CO_3 wie die Überschwefelsäure (s. S. 145) anodisch elektrolytisch gewonnen, ist aber hydrolytisch stark gespalten und zersetzt sich leicht unter Sauerstoffentwicklung:

$$2CO_3'' + 2\oplus = C_2O_6''; \quad C_2O_6H_2 = CO_3H_2 + CO_2 + O.$$

Carbide.

Carbide nennt man die Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen. Sie entstehen aus den Komponenten, werden meist aber, wie Carborundum oder Siliciumcarbid, aus den Oxyden mit Kohle unter Kohlenoxydentbindung hergestellt. So entsteht das Aluminiumcarbid Al_4C_3 als Nebenprodukt der schmelzelektrolytischen Darstellung von Aluminium aus Tonerde mit Kohleanoden; Calciumcarbid CaC_2 erhält man aus Kalk und Kohle im elektrischen Widerstandsofen als durchsichtige Kristalle: $CaO + 3C = CaC_2 + CO$. Durch Zersetzung mit Wasser oder Säuren bilden sich aus den Carbiden neben den Metalloxyden bzw. Salzen die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Methan aus Aluminiumcarbid, Acetylen aus Calciumcarbid:

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3;$$
$$C_2Ca + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Die Carbide sind meist von großer Härte und einige, wie das Siliciumcarbid oder Carborundum SiC, stehen dem regulär kristallisierenden Kohlenstoff, dem Diamant, darin kaum nach.

Methan.

Methan oder Sumpfgas CH_4 entsteht durch Gärung der Cellulose neben Kohlensäure: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3CO_2 + 3CH_4$, und findet sich daher in den Höhlungen der Kohlenlager, wo es die gefährlichen schlagenden Wetter bildet, indem es sich mit Luft (6 bis 12 Vol.) mischt. Durch das feinmaschige Drahtnetz der Davyschen Grubenlampe hindurch findet eine Explosion des Gasgemisches nur im Innern der brennenden Lampe statt, die dabei verlischt und so die Gefahr anzeigt, während die Abkühlung des im Innern brennenden Gases durch das Drahtgitter die Fortpflanzung der Explosion nach außen verhindert.

Digitized by Google

Methan ist der einfachste gesättigte Kohlenwasserstoff, d. h. eine Wasserstoffverbindung gesättigten vierwertigen Kohlenstoffs, und entsteht als Zersetzungsprodukt in den natürlichen Petroleumlagern oft in ungeheurer Menge. In Siebenbürgen entwich 1910 einer Quelle täglich ein Gasstrom von 1000000 cbm Methan, dessen lebendige Strömungs-Energie allein einer Arbeitsleistung von fast 200 HP entsprach. Methan hat, auf gleiche Volume berechnet, fast den 4fachen Heizwert (9540 Cal/cbm) des Wasserstoffs, Acetylen hat den 5fachen, und sie dienen daher beide zur autogenen Schweißung statt des Wasserstoffs.

Acetylen. Acetylen C_2H_2 wird mit viel Luft gemischt auch zur Beleuchtung benutzt. Da es indessen eine endotherme Verbindung ist, deren Zersetzung freiwillig unter Rußbildung verlaufen kann: $C_2H_2 = 2C + H_2$, und daher durch einen Katalysator nur eingeleitet zu werden braucht, um zur Explosion zu führen, so darf es als Flüssigkeit unter Druck nicht transportiert werden. In Aceton dagegen lösen sich 25 Volumen bei 1 Atm. Druck auf, nach dem Henryschen Gesetze proportional dem Drucke steigend. Diese Lösung soll auch unter Druck ungefährlich sein, weil die Entwicklung kleiner Wärmemengen durch die große Wärmekapazität der Flüssigkeit nicht zur Temperatursteigerung führt, und dient daher als transportable Beleuchtungsquelle z. B. für Kraftfahrzeuge. Durch seinen großen Luftbedarf zur Explosion ist Acetylen besonders gefährlich, indem es noch mit 20 Vol. Luft explodiert. Als endotherme Verbindung entsteht es direkt aus den Komponenten nur bei der hohen Temperatur des Lichtbogens.

Blausäure und Cyanide. Bei Gegenwart von Stickstoff entsteht hierbei im Lichtbogen die endotherme Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure CNH, so genannt, weil sie nicht wie die meisten anderen Säuren sauerstoffhaltig ist. Sie ist als Spaltprodukt einer komplizierten Zuckerverbindung aus bitteren Mandeln zu erhalten und kommt in vielen Pflanzen vor. Sie ist ganz außerordentlich giftig durch die stark reduzierende Wirkung ihres zweiwertigen Kohlenstoffatoms, wodurch sehr schnell die Atmung gelähmt wird. Als Gegenmittel dient Hydroperoxyd, das die Blausäure zu unschädlichen Produkten oxydiert. Ein Salz, das Natriumcyanid, wird in der Hauptsache zur Goldextraktion verwendet; seine Darstellung erfolgt auf verschiedene Weise, z. B. durch Erhitzen von Natriumamid mit Kohle:

$$C + NH_2Na = H_2 + C{\equiv}N\text{-}Na,$$

oder das Kaliumcyanid auch aus Pottasche, Kohle und Ammoniak bei höherer Temperatur:

$$K_2CO_3 + 2NH_3 + C = 2KCN + 3H_2O.$$

Schließlich entsteht auch aus Ammoniak und Kohle, besonders im Kohlelichtbogen direkt Blausäure, die mit Alkalien die Cyanide erzeugt.

Digitized by Google

Blausäure ist eine sehr schwache flüchtige Säure, die daher selbst von der schwachen Kohlensäure aus ihren Salzen ausgetrieben wird. Ihr schwaches Ion CN' verstärkt sich daher gern durch Anlagerung von Cyaniden zu Cyanidkomplexen, wodurch Salze sehr beständiger stark komplexer Säuren entstehen, deren Eigenschaften ganz verschieden von denjenigen des Cyanids und der Blausäure sind, z. B. das nicht mehr giftige gelbe und rote Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$ bzw. $K_3Fe(CN)_6$. Sie werden so genannt, weil sie früher aus Blut, das ja Kohlenstoff und Stickstoff enthält, gewonnen wurden. Das Ferrisalz der komplexen Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ ist das unlösliche Berlinerblau der Formel $Fe_4^{III}[Fe(CN)_6]_3$. Das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure $H_3Fe(CN)_6$ ist das ihm sehr ähnliche unlösliche Turnbullsblau der Formel: $Fe_3^{II}[Fe(CN)_6]_2$, die beide schönen Kupferglanz auf den blauen Bruchflächen zeigen und in der Druckerei, sowie als Malerfarbe Verwendung finden. Früher bildeten sie als Preußischblau auch für das preußische Militärtuch den Farbstoff, der in der Faser durch Einwirkung beider löslicher Reagenzien, des Eisenchlorids und gelben Blutlaugensalzes, erst entstand:

Berlinerblau.

$$4FeCl_3 + 3K_4Fe(CN)_6 = Fe_4(Fe(CN)_6)_3 + 12KCl.$$

Auch das Cyan des Leuchtgases wird in der Form dieser blauen Komplexe im Wäscher und in der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabrikation infolge Zusatzes von Eisensalzen erhalten, mit Pottasche entsteht aus dem Blau dann das Ferrocyankalium. Aus ihm gewinnt man durch Glühen mit metallischem Natrium neben Cyankalium das Cyannatrium, wobei sich metallisches Eisen aus der Schmelze absetzt:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2Na = 2NaCN + 4KCN + Fe.$$

Das Cyan $(CN)_2$ ist ein brennbares Gas, das u. a. direkt aus Kohlenstoff und Stickstoff im Lichtbogen endotherm entsteht.

Rhodanwasserstoff CNSH ist als Alkalisalz, als Rhodankalium, dem Cyanalkali CNK sehr ähnlich; das Ferrisalz oder Rhodaneisen $Fe(CNS)_3$ ist in wäßriger Lösung blutrot gefärbt. Das Mercurisalz verbrennt unter sehr starker Aufblähung (Pharaoschlangen).

Rhodanwasserstoff.

51. Kieselsäure und Silikate.

Die Kieselsäure findet sich in verschiedenen Modifikationen in der Natur kristallisiert: einmal hexagonal als Bergkristall rein, farbig als Rauchtopas oder Amethyst, unrein bzw. kryptokristallin als Quarz und Sand, und dann in anderer Kristallform als Tridymit, amorph ferner als Kieselgur oder Infusorienerde, die als schlechter Wärmeleiter Verwendung findet und zur Aufsaugung von Nitroglyzerin im Gurdynamit. Wasserhaltig und amorph kommt Kieselsäure als Opal vor, oft mit schönem Farbenspiel durch Unterschied im Wassergehalt der verschie-

Digitized by Google

denen Schichten, den „Farben dünner Blättchen"; ferner als Chalcedon, Jaspis und Achat, und unrein als Feuerstein oder Flint. Aus geschmolzenem Bergkristall und Quarz werden Geräte hergestellt, die abgesehen von viel höherem Schmelzpunkt — ca. 1700° — gewöhnlichem Glas dadurch überlegen sind, daß sie infolge ihres sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten dem schroffsten Temperaturwechsel widerstehen.

Kolloide. Kieselsäure.

Als schwache und schwer lösliche Säure wird Kieselsäure aus den löslichen Alkalisalzen durch stärkere Säuren ausgeschieden. Als Hydrosol bleibt aber das Kolloid der Kieselsäure bei bestimmter Konzentration der Reagenzien in klarer Lösung und kann durch Dialyse von dem Kristalloid des Chlornatriums befreit werden. Das so gewonnene Hydrosol flockt mit vielen, besonders hochvalentigen Elektrolyten wie dem dreiwertigen Aluminiumchlorid aus. Als reversibles Kolloid ist aber das ausgeflockte Hydrogel durch „Anätzung" mit einer Spur Alkali leicht wieder in Lösung zu bringen, zum Unterschied von kolloidem Gold oder Platin, deren Flockung irreversibel ist. Auch durch Ausfrieren oder Erhitzen flockt das Gel aus. Das Kolloid der Kieselsäure wandert mit dem positiven elektrischen Strom (Elektroendosmose oder Kataphorese) ähnlich einem Ion, doch folgt es nicht wie dieses dem Faradayschen Gesetz, wonach mit einer bestimmten Strommenge, 96540 Coulomb, ein Äquivalentgewicht in Grammen des positiven und negativen Ions der Elektrolyten wandert. Das transportierte Kolloid besteht vielmehr aus größeren Komplexen, deren Ladung variabel ist.

Die Kieselsäure ist so schwach, daß selbst die Salze der starken Alkalien nur als Polysilikat sich lösen, dessen Säure ähnlich der Tetraborsäure u. a. aus mehreren Molekeln der Ortho- ($Si(OH)_4$) oder Metakieselsäure (SiO_3H_2) unter Wasseraustritt entsteht, z. B. sind Salze der Trikieselsäure $H_4Si_3O_8$ wichtig, die in freiem Zustande aber unbekannt

Wasserglas

ist. Die Lösung der Kieselsäure in Alkalien heißt Wasserglas, weil beim Eindunsten die wasserlösliche Masse wie Glas durchsichtig bleibt. Alle anderen Silikate sind unlöslich, ebenso die Alkali-Doppelsilikate des eigentlichen Glases.

Gläser.

Die Gläser sind amorphe Substanzen, deren physikalische und chemische Eigenschaften daher in allen Richtungen gleich sind, isotrop, wie bei regulären Stoffen, zum Unterschied von anders kristallisierten, anisotropen. Nur kristallisierte Stoffe haben einen bestimmten Schmelzpunkt als Umwandlungspunkt der festen und flüssigen Phase. Man faßt daher die Gläser und analoge amorphe Stoffe als unterkühlte Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung oder Viskosität (Zähflüssigkeit) auf, so daß ihr Schmelzen nur eine kontinuierliche Verminderung der Zähflüssigkeit darstellt. Da ihre Zusammensetzung nicht stöchiometrisch ist,

Digitized by Google

so müssen sie als Lösungen angesehen werden. Das „Entglasen" alten Glases beim Erhitzen beruht dann auf der Beschleunigung des Kristallwachstums an den allmählich entstandenen unsichtbaren Kristallkeimen eines Komponenten in dieser festen Lösung. Durch langsames Abkühlen werden Spannungen bei amorphen Substanzen vermieden, durch Abschrecken begünstigt, z. B. in den „Glastränen", die durch Eingießen geschmolzenen Glases in Wasser hergestellt werden. Fensterglas ist ein Kalk-Alkali-Silikat der ungefähren Formel:

$$(NaK)SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2,$$

und wird aus Natriumsulfat Na_2SO_4, Kohle, Kalk und reinem Sand hergestellt, oder reines Glas auch direkt aus Soda und Pottasche, Kalk und Sand. Ein Zusatz von Bleioxyd und Boroxyd erzeugt das Flintglas optischer Instrumente mit größerer Lichtbrechung und den „Straß" für Edelstein-Imitationen. Tonzusatz macht das Glas zähflüssiger und dient zu Flaschenglas und für Emaille. Die Färbungen werden durch Metalle oder ihre Oxyde erteilt, Rubinglas durch feinverteiltes Gold, blaues Glas durch das Oxydul des Kobalts, grünes durch Chromoxyd, violettes durch Manganoxyd.

Ton. Ton ist wasserhaltiges basisches Aluminiumsilikat:

$$O = Al - SiO_3 - Al = SiO_3,$$

das Verwitterungsprodukt des Feldspates $KAlSi_3O_8$, eines Trisilicats, und wird im reinsten Zustande (Kaolin) nach dem Schlämmen auf Porzellan verarbeitet. Es verträgt „Brennen" bei hohen Temperaturen, indem es dabei nur etwas frittet, ist dicht, aber durchscheinend und rein weiß, und erhält als opake, jedoch lichtdurchlässige, glänzende Glasur hochschmelzenden Feldspat. Weniger rein, nämlich kalk- und feldspathaltig, ist der Ton des porösen und nicht durchscheinenden Steinguts, das daher nicht so hoch gebrannt werden darf wie Porzellan, weil es sonst die Form ändert, und mit einer niedriger schmelzenden bleihaltigen Glasur versehen wird. Stärker mit Kalk verunreinigt und daher ebenfalls auf dem Bruch erdig porös ist der Ton der Majolika (Fayence), der zum Undurchlässigmachen eine noch leichter schmelzende Glasur aus Kochsalz mit überhitztem Wasserdampf erhält, wodurch sich oberflächlich etwas Feldspat bildet. Das Steinzeug erhält die gleiche Glasur. Es steht zwischen Porzellan und Steingut, indem es zwar einen dichten, völlig gesinterten aber feldspathaltigen Scherben darstellt, der Sinterung wegen indessen nicht so hoch gebrannt wird wie Porzellan und nicht durchscheinend ist. Ist der Ton durch Eisen und Quarz farbig verunreinigt (Letten), so taugt er noch zu Schamotte, die aber nicht fritten und sintern darf, also feldspatfrei sein muß. Kalkhaltiger und unreiner Ton (Mergel, Lehm) dient zu Ziegelsteinen und Zement.

Digitized by Google

Zement. Zemente enthalten neben unreinem Ton noch Sand und noch mehr Kalk, welche Bestandteile auf Weißglut (bis zum Sintern) erhitzt und dann gepulvert werden. Ein natürliches Zementgemenge ist der Tuffstein vom Laacher See oder der Traß. Portlandzement wird durch Brennen von Mergel und Kalk gewonnen. Er enthält neben etwas Eisenoxyd 55 bis 65 Proz. Calciumoxyd, 4 bis 9 Proz. Tonerde und 25 bis 30 Proz. Kieselsäure. Das Hartwerden des Zements unter Wasser beruht vielleicht auf einer Hydratbildung der Silikate, vielleicht auch auf hydrolytischer Bildung von voluminösen hydratisierten Calciumaluminaten.

Ultramarin. Synthetischer Ultramarin (Gmelin 1829) oder Lasurstein ist wie das natürliche Mineral ein Tonerde-Natron-Doppelsilikat mit gebundenem Natriumpolysulfid, das die blaue Farbe durch unbekannte Art der Bindung bedingt. Sein Verhalten ist dem des schön blaufarbigen Minerals völlig gleich. Es entsteht durch Glühen von Ton mit Natriumsulfat Na_2SO_4 und Kohle oder direkt mit Soda unter Luftabschluß, wonach das erhaltene Ultramaringrün mit Zusatz von Schwefel unter Luftzutritt weiter geglüht wird bis zur richtigen Nuance des gewünschten Blau. Je nach Schwefelgehalt und Arbeitsweise werden Ultramarine verschiedener Blaunuancen und Farbe erhalten. Durch Säure wird die Farbe unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff H_2S zerstört. Durch Ultramarin gebläuter Zucker z. B. ist daher für saure Speisen (Früchte u. a.) unbrauchbar.

52. Zinn und Blei.

Vorkommen und Verhüttung. Von Zinn und Blei, den Homologen des Siliciums und Germaniums, findet sich nur das Blei zuweilen in gediegenem Zustand. Das Zinn kommt in der Natur zumeist gleich dem Silicium als Dioxyd vor, Zinnstein oder Kassiterit genannt, aus dem durch Erhitzen mit Kohle das erst bei 1600° flüchtige Metall ausschmilzt. Wie das Germanium findet sich das Blei sulfidisch in der Natur als Bleiglanz PbS. Unbedeutender ist das Vorkommen des Bleis als Sulfat $PbSO_4$, Karbonat $PbCO_3$ u. a. m.

Das Bleisulfid wird zur Verhüttung erst halb geröstet zu Bleioxyd oder -sulfat neben restierendem Sulfid (a) und dann bei höherer Temperatur unter Luftabschluß das Metall ausgeschmolzen (b):

a. $PbS + 3\,O = PbO + SO_2$; $PbS + 4\,O = PbSO_4$;

b. $2\,PbO + PbS = SO_2 + 3\,Pb$; $PbSO_4 + PbS = 2\,SO_2 + 2\,Pb$.

Oder es wird durch Eisen beim Erhitzen Schwefeleisen gebildet, das auf dem geschmolzenen Blei schwimmt. Aus der Bleiglätte PbO, die beim Abtreiben von Silber (37) erhalten wird, gewinnt man das Frischblei durch Reduktion mit Kohle. Ein reines Blei erhält man auch durch gleichzeitige anodisch-elektrolytische Auflösung des Werkbleies

Digitized by Google

in Kieselfluorwasserstoffsäure als Elektrolyten und kathodische Wiederabscheidung.

Zinnmetall. Von Zinn gibt es zwei kristallisierte Modifikationen, wie vom Kohlenstoff, die aber enantiotrop sind und bei +20° ihren Umwandlungspunkt haben, oberhalb dessen weißes Zinn mit der Dichte 7,3, während unterhalb 20° das voluminösere graue Zinn beständig ist. In kalten Ländern, wie in Rußland, zeigt sich daher bei sehr tiefer Temperatur, am schnellsten bei —48°, durch Volumenvergrößerung ein Zerfall des Zinns, z. B. der Orgelpfeifen oder ganzer Zinnblöcke, zu Pulver, wobei rapide die Umwandlung dort nur vor sich geht, wo bereits eine Keimbildung von grauem Zinn auslösend als Ansteckung, wie bei einer Krankheit, wirkt, weshalb man diese Erscheinung als „Zinnpest" bezeichnet hat. Zinnpest. Ähnliche ebenso unliebsame Veränderungen erleiden mit denselben Symptomen und aus gleichen Gründen manche Metalle durch ihren Übergang vom amorphen in den kristallisierten Zustand infolge Bearbeitung und Verwendung, Erscheinungen, die als Forcierkrankheit zusammengefaßt werden.

Zinnmetall ist bläulich-weiß und weich, so daß es, mit geringen Mengen Blei legiert, zu dünnen Blättern, Stanniol, auswalzbar ist. Eine spröde Modifikation bildet sich erst oberhalb 170°. Zinn ist ziemlich edel und dient daher im Weißblech als Überzug über Eisen, Weißblech. das verstäubte Metall auch zur Papierversilberung (Argentine). Selbst Kupfergefäße werden verzinnt, weil Zinn nicht giftig und weniger basisch als Kupfer ist, in kohlensäurehaltiger Luft daher kein Karbonat gibt. Sein an sich niedriger Schmelzpunkt 233° wird infolge einer Legierung mit Blei im Verhältnis 1:1 noch weiter bis auf 150° erniedrigt (Weichlot). Mit 10 Proz. Antimon und wenig Kupfer bildet es Britanniametall.

Chemie des Zinns. Die Salze zweiwertigen Zinns sind Reduktionsmittel, fällen aus Salzlösungen edlerer Metalle das Metall aus und wirken aus dem gleichen Grunde durch lokale Farbstoffreduktion farb„ätzend" beim Drucken. Das Zinnoxydulhydrat $Sn(OH)_2$ ist amphoter, es bildet mit Säure ganz beständige Salze, seine Salzlösung in Alkali ist aber stark hydrolysiert. Das Hydroxydul ist eine Mittelstufe, bei deren Bildung aus dem Metall weniger Energie frei wird, als bei ihrer weiteren Oxydation in Alkali zum Oxydhydrat vierwertigen Zinns, in das es daher unter Spaltung zweier Molekeln und unter Metallbildung freiwillig übergeht: $2Sn(OH)_2 = Sn + Sn(OH)_4$. Die Salze vierwertigen Zinns werden leicht sowohl als Säure wie als Base beim Erhitzen hydrolytisch gespalten, so das zinnsaure Natron oder „Präpariersalz" SnO_3Na_2 und das Pinksalz $(NH_4)_2\,SnCl_6$ — vom englischen pink (scharlach) —, und die ausfallende Zinnsäure SnO_4H_4 bildet mit Farbstoffen die

Digitized by Google

Farblacke, einen schön roten Lack z. B. mit Alizarin. Wie viele andere wenig basische und zugleich wenig saure, also indifferente Oxyde amorpher Art, verhält sich sehr oberflächenreiches frisch gefälltes Oxyd — sog. Orthozinnsäure — viel reaktionsfähiger als wasserärmeres mit geringer Oberfläche — sog. Metazinnsäure —, ohne daß sie aber als besondere allotrope Modifikationen anzusehen sind. Ein braunrotfarbiges Gemenge von Zinnsäure mit metallischem Gold, der Cassiussche Goldpurpur, der zur Porzellanvergoldung dient, entsteht bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Goldsalzlösung, indem sich durch die Reduktion neben Goldmetall Zinnchlorid bildet, aus dem durch Hydrolyse das kolloide Zinnhydroxyd entsteht:

Goldpurpur.

$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 2Au + 3SnCl_4$; $SnCl_4 + 4HOH = Sn(OH)_4 + 4HCl$.

Da sich das Produkt wie eine chemische Verbindung verhält — mit konz. Salzsäure löst sich z. B. das sonst darin unlösliche Goldmetall zugleich mit dem Zinnhydroxyd auf —, so nennt man solche Verbindung nicht stöchiometrischen Verhältnisses eine Adsorptionsverbindung oder auch Kolloidverbindung, weil gerade kolloide Substanzen, wie auch hier beim Goldpurpur, oft solche Verbindungen erzeugen. Auch mit Seide gibt die Zinnsäure aus Zinnchlorid eine solche Verbindungsart und dient daher in großen Mengen zu ihrer künstlichen Beschwerung.

Zinnoxyd. Das wasserfreie Zinnoxyd SnO_2 wird durch Zerstäubung des geschmolzenen Metalls in erhitzter Luft gewonnen und ist ganz unlöslich in wäßrigen Lösungen von Säuren und Basen, es dient als weißes Trübungsmittel der Email. Das entsprechende Sulfid SnS_2, in goldglänzenden Blättchen sublimiert, wird als Musivgold zum Bronzieren benutzt. In ganz trockenem Chlorstrom bildet sich aus Zinn flüchtiges Zinnchlorid $SnCl_4$, und dies Verhalten benutzt man zur Entzinnung von völlig trocknen Weißblechabfällen, da nur bei Gegenwart von Spuren Wasser als Katalysator auch das Eisen von Chlor angegriffen wird.

Bleimetall. Das **Bleimetall** ist so weich, daß zwei Platten mit frischen Schnittflächen unter Druck zusammenfließen. Zwecks Verwendung zu Schrotkugeln muß es daher einen kleinen Zusatz von Sprödmetall, Arsen, erhalten, für Letternmetall und Hartblei ein Viertel Antimon und etwas Zinn. Frische Bleiflächen haben Fettglanz. Blei autoxydiert sich in feuchter Luft sofort an der Oberfläche, deren Oxyd dann eine Schutzdecke bildet. Es ist aber edler als Kadmium, Zink und Eisen, und luftfreies Wasser wirkt nicht darauf; wohl aber bildet es mit feuchter Luft und Kohlensäure unlösliches Bleikarbonat $PbCO_3$, das sich jedoch mit mehr Kohlensäure in Wasser zu Bikarbonat $Pb(HCO_3)_2$ auflöst, so daß dadurch bleierne Wasserleitungsrohre zerfressen werden. Meist ist aber die Kohlensäure im Trinkwasser als primäres Calciumkarbonat vorhanden, welches nicht auf Blei einwirkt. Von Salzsäure HCl

Digitized by Google

und Schwefelsäure H_2SO_4 dagegen wird es infolge der Bildung einer ähnlich unlöslichen schützenden Oberfläche auch bei Überschuß nicht angegriffen, da Bleichlorid $PbCl_2$ und Bleisulfat $PbSO_4$ schwer löslich sind. Dies ermöglicht die Verwendung von Bleiplatten für die Kammern im „Kammerverfahren" der Schwefelsäurefabrikation.

Akkumulatoren.

Das Metall findet ferner mit dem Oxyd vierwertigen Bleis PbO_2 in den Bleiakkumulatoren große Verwendung, in denen beim „Formieren" der Bleiplatten als Elektroden Schwefelsäure elektrolysiert wird. Beim Laden des Akkumulators, dessen beide Elektroden während der Stromentnahme Bleisulfat $PbSO_4$ gebildet hatten, wird das negative SO_4-Ion an der positiven Platte entladen, das dadurch gebildete $Pb(SO_4)_2$ aber als Salz einer sehr schwachen Base hydrolytisch gespalten und braunes die Elektrizität leitendes Bleidioxydhydrat $PbO_2 \cdot H_2O$ gebildet. An der negativen schwammigen Metallplatte wird das positive Bleiion des Bleisulfats entladen und Metall regeneriert:

$PbSO_4 + SO_4'' + 2\oplus = Pb(SO_4)_2 (+ 3H_2O = PbO_2 \cdot H_2O + 2H_2SO_4)$;

$Pb''SO_4'' + 2H' + 2\ominus = Pb + H_2''SO_4''$.

Es wird dabei zugleich an beiden Elektroden Schwefelsäure gebildet, und an ihrem spez. Gew. wird daher aräometrisch der Ladevorgang verfolgt. Beim Entladen wandert umgekehrt das positive H'-Ion der Schwefelsäure zur braunen positiven Bleidioxydplatte und wird entladen, wobei sich durch Reduktion aus Bleidioxyd das Bleioxyd PbO, mit Schwefelsäure danach Sulfat $PbSO_4$ bildet, die Elektrode aber sich positiv auflädt; das negative SO_4''-Ion wandert zur Metallplatte, die sich durch seine Entladung negativ belädt:

$2H' + PbO_2 = H_2O + PbO + 2\oplus$; $SO_4'' + Pb = PbSO_4 + 2\ominus$.

Es wird also Schwefelsäure verbraucht bei der Entladung, gleichzeitig Wasser gebildet, und das spez. Gew. der Säure sinkt daher.

Bleidioxyd.

Das erwähnte Bleidioxyd PbO_2, auch irrig als Superoxyd bezeichnet, hat kaum basische Eigenschaften, die es mit Säuren nur unter Bildung von Komplex-Salzen betätigt, z. B. $PbCl_6(NH_4)_2$. Es bildet vielmehr mit Alkalien Salze, Plumbate, z. B. PbO_3K_2, und gibt seinen Sauerstoff langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur ab, also mit Überdruck, so daß es als Oxydationsmittel verwendet wird.

Bleioxyd und -salze.

Das Bleioxyd PbO ist dagegen deutlich basisch, und seine Salze finden viel Verwendung. Das Karbonat $PbCO_3$ ist Bleiweiß — das technische Produkt ist ein basisches Karbonat —, wie alle Bleifarben von hervorragender Deckkraft durch starke Lichtbrechung, die in dünner Schicht schon Totalreflexion des Lichts bewirkt. Es wird durch Kohlensäure aus dem essigsauren Salz oder Acetat des Bleis, dem Bleizucker, gewonnen, dessen basisches Salz, der Bleiessig, in wäßriger Lösung das offizinelle Bleiwasser ist. Auch elektrolytisch

Digitized by Google

anodisch kann Bleiweiß aus Blei und Kohlensäure erhalten werden und ferner durch Verstäubung geschmolzenen Bleis in einer Atmosphäre von Luft und Kohlensäure. Wie alle Bleifarben dunkelt es in Wohnräumen stark durch Bildung braunen Sulfids PbS. Das gelbe Oxyd selbst, die Blei- oder Silberglätte, dient unter Salzbildung mit den Fettsäuren des gekochten Leinöls (Firnis) zur katalytischen Beschleunigung der Oxydation des Öls an der Luft und seiner Polymerisation (68), auf welchen beiden Vorgängen das Trocknen des Öls beruht (Sikkativ); ähnlich wirkt übrigens auf den Trockenprozeß auch das weiße borsaure Manganoxydul (weißer Sikkativ). Das sog. Bleipflaster ist ölsaures Blei. Bleioxyd reagiert indessen zugleich als schwache Säure, wirkt also amphoter und löst sich daher, wie Zinnoxydulhydrat, auch in Alkali zu Salzen, den Plumbiten, PbO_2Na_2.

Mennige. Durch Erhitzen auf 450° bildet sich aus Bleioxyd die rote Mennige oder das Minium, von dessen früherer Verwendung für die Buchstabenmalerei sich der Name Miniaturen erhalten hat. Es ist das Bleisalz der Bleisäure PbO_4H_4 ($PbO_4Pb_2 = Pb_3O_4$) und wird als schweres Oxyd mit sehr großer Deckkraft zur Grundierfarbe für Metallölanstriche, z. B. der Schiffe, benutzt. Da es bei 636° bereits einen Sauerstoffdruck von 1 Atm. entwickelt und sich dabei in Bleioxyd zurückverwandelt, so darf diese Temperatur von 636° bei der Darstellung von Mennige in reinem Sauerstoff, in Luft hingegen nicht 550° überschritten werden. Mennige sieht bei dieser hohen Temperatur braunschwarz aus, es verhält sich wie auch andere Oxyde, z. B. das des Zinks, Zinns, Titans und Quecksilbers, die mit der Temperatur gleichfalls ihre Lichtabsorption verändern, vorübergehend andersfarbiges Aussehen annehmen.

Blei und besonders Bleisalze bilden durch ihre langsame physiologische Wirkung das schlimmste Industriegift (Bleikolik); denn das Fett resorbiert nur allmählich Bleioxyd unter Salzbildung. Infolge der Ausfällung ganz unlöslichen gelben Bleijodids PbJ_2 wirkt Jodkalium als Gegenmittel.

53. Die fünfte Gruppe des periodischen Systems.

N; P, As, Sb, Bi; Vd, Nb, Ta.

In dieser Gruppe der drei- und fünfwertigen Grundstoffe nimmt das erste Element, der gasförmige Stickstoff, eine Ausnahmestellung ein und weicht noch viel mehr von seinem Homologen, dem Phosphor, ab als die entsprechenden Elemente in den früheren Gruppen; er ist wegen seiner Sonderstellung schon gleich zu Anfang besprochen. Die drei Homologen der dazu gehörigen Untergruppe Arsen, Antimon und Wismut schließen sich dem Phosphor mit der vorauszusehenden Abstufung ganz an. Sie zeigen durchaus den allmählichen Übergang vom typischen Metalloid Phosphor über das Halbmetall Arsen, das

Digitized by Google

aber noch ganz metalloidisch und chemisch dem Phosphor ähnlich ist, zum Antimon und schließlich zum deutlich metallischen Wismut.

54. Vanadin, Niob, Tantal.

Die homologen drei Elemente der ersten Hälften der drei großen Reihen oder Perioden des Mendelejeffschen Systems, Vanadin, Niob und Tantal, sind seltene Metalle, doch noch so wenig basisch, daß sie sämtlich Säuren bilden, und zwar von der Zusammensetzung derjenigen der anderen homologen Elemente mit fünfwertigem Metall $H_3Me^VO_4$, also entsprechend der Phosphorsäure, Arsen- und Antimonsäure. Die Vanadin-, Niob- und Tantalsäure bilden ein entsprechendes Anhydrid, das in der Zusammensetzung dem Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 analog ist, und wie dieses durch Verbrennen der Elemente entsteht.

Die Metalle selbst erhält man umgekehrt durch Reduktion des Oxyds mit Kohle im elektrischen Ofen, wobei aber nur unreines karbidhaltiges Metall sich bildet. Reines Tantalmetall entsteht durch Dissoziation des Oxyds im Vakuum, ähnlich der von Edelmetalloxyden, jedoch erst bei etwa 2000°, indem das auch umgekehrt aus Metall leicht entstehende Oxyd TaO_2, das selbst leitend ist, elektrisch als Widerstand geheizt wird. Tantal-Metall findet Verwendung als Widerstand in elektrischen Metallfadenlampen, die mit der Hälfte Stromarbeit den gleichen Lichteffekt strahlen wie Kohlefaden, nämlich mit 1,8 Watt pro Kerze. Es ist direkt als gezogener Metalldraht verwendbar und daher dauerhafter als die bezüglich der Stromausbeute noch zweckdienlichere Wolframlampe, deren Metall aber als feiner gezogener Draht aus dem reinen Regulus bislang nicht zu erhalten ist. Der Schmelzpunkt des Tantals liegt bei 2300°, der des Niobs bei 1950°, der des Vanadins bei 1680°. Vanadin wird als Zusatz zu Werkzeugstahl schon bei 0,1 bis 0,2 Proz. mit gutem Erfolg benutzt. Als Ausgangsmaterial dient dafür das natürliche Bleivanadat und das Uranpecherz, für Niob und Tantal das Ferrosalz ihrer Säuren, der Kolumbit, ein Niobat, bzw. der Tantalit, ein tantalsaures Salz. Mit Stickstoff geben alle drei die Nitride, die, wie allgemein die Nitride, mit Wasser Ammoniak entwickeln: $2VN + 3H_2O = 2NH_3 + V_2O_3$. Vanadinsäure VO_4H_3 und ihre Salze geben leicht Sauerstoff ab und sind daher Oxydationsmittel, verwendbar z. B. zur Darstellung von Anilinschwarz. Derivate niederer Wertigkeit, von vier-, drei- und zweiwertigem Metall, sind bekannt, auch von Niob und Tantal.

55. Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut.

Phosphor, der Typus der Hauptgruppe, existiert wieder in mehreren Modifikationen; zunächst als farbloser Phosphor, vom Alchimisten Brand 1669 entdeckt, die unbeständige, regulär kristallisierende Modi- Phosphorallotropie.

Digitized by Google

fikation, die aus dem Dampfe als erste Stufe der Phosphorbildung entsteht und nur durch Abschrecken erhalten bleibt. Er ist so weich wie Wachs und transparent, hat das niedrigste spez. Gew. unter den verschiedenen Modifikationen und die stärkste reduzierende Wirkung, so daß er sich schon bei Zimmertemperatur an der Luft unter Lichterscheinung so stark autoxydiert, daß Sauerstoff dabei gleichzeitig in gekoppelter Reaktion sich in das energiereichere Ozon verwandelt. Beim Schmelzpunkt von 44° tritt dabei Entflammung des Phosphors ein. Wegen seiner Reaktionsfähigkeit ist er stark giftig, und weil er sich in Fetten und Ölen löst — leicht auch in Schwefelkohlenstoff —, so wirken im menschlichen Körper schon 0,1 g tödlich, während durch chronische Vergiftung sich Knochennekrose einstellt, an den Kinnbacken und Zähnen besonders, ähnlich dem Skorbut. Für Zündhölzer darf er in Deutschland nicht mehr benutzt werden. Bei 290° siedet er; aber bereits mit Wasserdämpfen, also im Partialvakuum, verflüchtigt er sich, und zwar mit charakteristischem Geruch, und wird an der Grenze des Luftzutritts, also an der Stelle der Kondensation des Wasserdampfes, durch das Leuchten bei der Oxydation erkannt. Aber nur in Luft leuchtet er, nicht in Sauerstoff von mehr als $^1/_2$ Atm. Druck, vielleicht weil in reinem Sauerstoff eine Weiteroxydation zu anderem nicht flüchtigen Oxyd erfolgt. In feiner Verteilung, z. B. beim Verdunsten des Lösungsmittels seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, entzündet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und muß daher unter Wasser aufbewahrt werden. Sein Dampf färbt eine Wasserstoffflamme schön smaragdgrün. Das Leuchten des Phosphors infolge langsamer Autoxydation gab den Lichterscheinungen dieser Art allgemein den Namen Phosphoreszenz, während das Nachleuchten einer Substanz ohne Oxydation Lumineszenz heißt, z. B. solches durch den Bruch von Kristallen (Tribolumineszenz) oder durch Umlagerung einer Modifikation in eine andere (z. B. beim Arsenik), oder nach vorangegangener Bestrahlung der Balmainschen Leuchtfarben (S. 141) durch Tageslicht.

Die beständigere Modifikation ist der rote Phosphor, er kann daher nicht amorph sein, wie er früher bezeichnet wurde — er ist in der Tat auch kryptokristallin —, da er freiwillig aus dem kristallisierten entsteht. Die Umsetzung ist verknüpft mit einer Umwandlungswärme von 27 Cal. für ein Grammatom und wird beschleunigt durch Sonnenlicht, ebenso durch Erhitzen und erfolgt bei 350° explosionsartig. Der rote Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Fetten, nicht leuchtend und nicht entzündlich an der Luft, also recht beständig, auch
Zündhölzer. nicht giftig und von höherer Dichte als farbloser Phosphor. Er dient bei den schwedischen Zündhölzern als Zusatz zur Reibflächenmasse,

Digitized by Google

die außerdem wesentlich, wie die Kopfmasse, aus Grauspießglanz, d. i. natürlichem Schwefelantimon Sb_2S_3, und Chlorat $KClO_3$ oder Braunstein MnO_2 besteht. Diese führen beim Reiben lebhafte Oxydation des Phosphor- und Schwefelgehalts der Reibmasse herbei, dadurch Entflammung der Kopfmasse und damit Entzündung des paraffinierten Holzes. Die früher benutzten Schwefelhölzchen hatten als Kopf ein Gemenge von farblosem Phosphor mit dem Oxydationsmittel, durch dessen Entflammung erst der hinter dem Kopf befindliche Schwefel sich entzündete, der dann das Holz zum Brennen brachte. Erst oberhalb 610°, also weit über dem Schmelzpunkt, wird weißer Phosphor die beständige Modifikation, wie sich aus seinen physikalischen Eigenschaften schließen läßt, so daß das Element monotrop ist wie Calciumkarbonat, d. h. die beiden Modifikationen nicht beliebig ineinander umwandelbar sind.

Ob der schwarze metallische Phosphor eine dritte Modifikation darstellt, wie es wahrscheinlich ist, bedarf noch der Untersuchung, da er bisher nicht frei von rotem Phosphor erhalten wurde.

Arsenallotropie.

Vom Arsen existieren ebenfalls mehrere Modifikationen, die unbeständigere gelbe, die durch Abschrecken des Dampfes in flüssiger Luft entsteht, und ganz wie weißer Phosphor regulär kristallisiert, auch die niedrigere Dichte hat, sich in Schwefelkohlenstoff löst, den Strom nicht leitet, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und sich leicht oxydiert, in einer Flamme mit fahlweißem Licht. Freiwillig wandelt sie sich in die beständigere metallische Modifikation um, welche Umsetzung vom Sonnenlicht beschleunigt wird. Wahrscheinlich existiert auch ein drittes amorphes Arsen. Das beständigere, doch aber leicht oxydierbare metallische Arsen findet sich kristallisiert in der Natur als spröder Scherbenkobalt oder Fliegenstein, sogenannt, weil er durch Oxydation mit Luft und Wasser das Fliegen tötende Oxyd Arsenik As_2O_3 erzeugt. Arsen sublimiert leicht zu metallisch glänzendem Spiegel (Nachweis von Arsen), d. h. der Siedepunkt, in welchem also bei gewöhnlichem Druck Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht sind, liegt unterhalb des Schmelzpunkts, der daher nur durch Erhöhung des Siedepunkts mittels Druck erreicht wird.

Antimon

Neben dem beständigen ganz metallischen Antimon gibt es auch von diesem Element eine unbeständige gelbe Modifikation, die in flüssiger Luft durch Oxydation der Wasserstoffverbindungen (s. unten) entsteht, und rasch sich in das beständige Metall wandelt.

In Dampfform zeigt sich nach der Dampfdichte das Phosphor- wie das Arsenmolekül vieratomig, während das vom Antimon kaum mehr als zweiatomig, das des Wismuts wie der meisten wahren Metalle aber schon einatomig sich erweist.

Digitized by Google

Wismut. Wismut ist ein Metall von rötlich-weißer Farbe — Antimon ist mehr bläulich —, ist aber so wenig wie das Antimon duktil und zeigt durch rhomboëdrische Kristallform sowie durch seine Härte und Sprödigkeit seine Zugehörigkeit zu den Halbmetallen, Eigenschaften, die die Verwendung der ganzen Gruppe zu wichtigen Legierungen ermöglichen. Mit Zinn und Kupfer geben kleine Mengen von Phosphor durch die Aufnahme jeder Spur Sauerstoff die sog. Phosphorbronzen großer Härte. Arsen und Antimon liefern technisch wichtige Bleilegierungen (Schrot bzw. Hartblei) und Lagermetall. Antimon ist auch der Hauptbestandteil der japanischen billigen Antimonbronze. Es schmilzt bei 630°, Wismut dagegen auffallend niedrig, bei 286°, und ist dadurch besonders zur Bildung leichtschmelzender Legierungen für Druckplatten und Klischees geeignet. Das Eutektikum solcher Metallmischungen kann durch die Mannigfaltigkeit der den Schmelzpunkt erniedrigenden Zusätze schon zum Schmelzen selbst unter heißem Wasser gebracht werden, bei 70° z. B., wenn das Gemisch aus vier Teilen Wismut, zwei Teilen Blei, je einem Teil Kadmium und Zinn besteht (Woodsche Legierung).

Wismutmetall entsteht wie das Antimon durch Rösten der natürlichen Sulfide, des Wismut- bzw. Antimonglanzes (Grauspießglanz), und nachfolgende Reduktion der entstandenen Oxyde, die auch als „Ocker", d. s. gelbe bis braune erdige Verbindungen, in der Natur vorkommen. Diese Oxyde, Bi_2O_3 und Sb_2O_3, entstehen als braungelbe Dämpfe beim Glühen der Metalle an der Luft. Das Wismutoxyd Bi_2O_3 ist nur schwach basisch, so daß selbst das Salz der starken Salpetersäure hydrolytisch sich spaltet und mit viel Wasser ein basisches Wismutnitrat fallen läßt. Dies wird medizinisch bei Verdauungsstörungen und ferner kosmetisch für Schminke benutzt, schließlich auch wegen seiner geringen Löslichkeit in den Verdauungsorganen des tierischen Körpers als strahlungsundurchlässige Substanz, um bei Durchleuchtungen mit Röntgenstrahlen die Verdauungskanäle anzuzeigen.

Phosphor, Gewinnung und Verhalten. Phosphor wird gewonnen durch Reduktion eines Gemenges von Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ mit Sand SiO_2 und Kohle bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens, wobei Calciumsilikat $CaSiO_3$ entsteht, Phosphor indessen mit dem entstandenen Kohlenoxyd verdampft und in der Vorlage sich kondensiert:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P.$$

Durch Einwirkung der Halogene Chlor, Brom, Jod bilden die Elemente der 5. Gruppe Verbindungen mit drei Atomen Halogen, bei Überschuß von Halogen mit fünf Atomen, und zwar unter lebhafter Feuererscheinung, so gibt Phosphor PCl_3 bzw. PCl_5. Mit Wasser findet ein Austausch des Halogens dieser „Säurehaloide" statt und

Digitized by Google

Bildung der betreffenden Säure zugleich, so daß neben Salzsäure hier Phosphorigsäure bzw. Phosphorsäure entsteht:

$$PCl_3 + 3HOH = 3HCl + PO_3H_3; \quad PCl_5 + 4HOH = 5HCl + PO_4H_3.$$

Wie bei der Verbrennung von Wismut, Antimon und Arsen, so bildet auch Phosphor, wenigstens bei langsamer Autoxydation, das Sesquioxyd P_2O_3 dreiwertigen Phosphors. Phosphorpentoxyd P_2O_5, das Produkt der lebhaften Phosphorverbrennung, ist das Oxyd fünfwertigen Phosphors und erzeugt als Säureanhydrid mit Wasser die Phosphorsäure: $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$. Unter starker Wärmeentwicklung — das Wasser zischt damit durch Dampfblasenbildung — entsteht aus dem weißen sehr hygroskopischen Oxyd mit viel Wasser allmählich diese Orthophosphorsäure, während mit wenig oder kaltem Wasser lebhaft erst die Metasäure entsteht: $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$. Phosphorpentoxyd ist daher das beste Trockenmittel für feuchte Gase. Durch Erhitzen der sirupösen nicht flüchtigen Phosphorsäure H_3PO_4, die ebenfalls noch stark Wasser anzieht, entsteht bei etwa 200° unter Wasserabgabe die kristallisierte Pyrophosphorsäure: $2H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$, die eine Polyphosphorsäure ist und bei stärkerem Glühen unter weiterem Wasserverlust in Metaphosphorsäure HPO_3 übergeht. Jede dieser drei Säuren hat charakteristische Eigenschaften auch in wäßriger Lösung; denn allmählich erst lagern sich die weniger beständigen Hydratationsstufen, die Pyro- und Metasäure, durch Wasseraufnahme in die beständige Orthophosphorsäure um. Phosphorsäure.

Diese Phosphorsäure H_3PO_4 ist eine dreibasische schwache Säure. Nur ihr erstes Wasserstoffatom ist ziemlich stark ionisiert, durch dessen Vertretung die wasserlöslichen primären Phosphate, wie NaH_2PO_4, entstehen, während das zweite Wasserstoffatom nur noch so wenig dissoziiert ist, daß das entsprechende sekundäre Natriumsalz Na_2HPO_4 schon hydrolytisch sich spaltet und dadurch alkalisch reagiert: Phosphate.

$$Na_2HPO_4 + HOH = NaH_2PO_4 + NaOH.$$

Andere sekundäre Salze als die Alkalisalze sind wasserunlöslich. Die tertiären Phosphate der Alkalien, in denen alle drei Wasserstoffatome der Orthophosphorsäure durch Metall vertreten sind, reagieren schon stark alkalisch, die von anderen Metallen sind wiederum unlöslich. Aus den sekundären Salzen bilden sich beim Glühen unter Wasserverlust die Pyrophosphate, was deren Namen veranlaßte; aus den primären entstehen dabei die Metaphosphate:

$$2Na_2HPO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7; \quad NaH_2PO_4 = H_2O + NaPO_3.$$

Das Natriummetaphosphat $NaPO_3$ schmilzt in der Hitze zu durchsichtigem Glas, das viele Schwermetalloxyde zu Orthophosphaten oft

Digitized by Google

von charakteristischer Farbe, meist ähnlich der Farbe des entsprechenden Borax- oder Silikatglases, aufzunehmen vermag, und daher zu ihrem analytischen Nachweis dient in der „Phosphorsalzperle."

Phosphorigesäure.

In der Phosphorigsäure PO_3H_3, die aus Phosphortrichlorid und Wasser kristallisiert zu gewinnen ist, sind nur zwei Wasserstoffatome durch Metall vertretbar, sie ist also nur zweibasisch, ist nur schwach dissoziiert und von starker Reduktionswirkung, so daß alle edleren Metalle aus ihren Salzen durch sie gefällt werden:

$$HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2HCl + Hg.$$

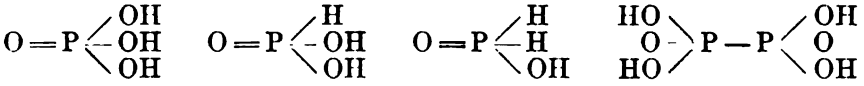
Unterphosphorigesäure.

Nur einbasisch ist trotz ihrer drei Wasserstoffatome die noch stärker reduzierende Unterphosphorigsäure H_3PO_2, die bei der Einwirkung von Phosphor auf Natronlauge sich neben Phosphorwasserstoff bildet: $4P + 3NaOH + 3H_2O = PO_2H_2Na + PH_3$.

Schließlich erscheint als „gemischte" Säure der Phosphorsäure und Phosphorigsäure die vierbasische Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$, die neben jenen beiden bei der Phosphor-Autoxydation in wäßriger Lösung sich bildet, und beim Erhitzen in die beiden Säuren zerfällt, während ihre Salze isolierbar und bekannt sind.

Konstitution.

Der „Konstitution" der genannten Säuren des Phosphors gibt man nach ihren chemischen Eigenschaften, besonders der Basizität, folgende Formelbilder:



Phosphorsäure; Phosphorigsäure; Unterphosphorig- Unterphosphorsäure.
säure;

Doch ist solche Atomanordnung nur der Ausdruck der Haupteigenschaften von Verbindungen unter bestimmten Voraussetzungen, die aber im allgemeinen unter anderen Bedingungen: Druck, Temperatur, Konzentration und Variierung des Lösungsmittels, sich ändern. Diese Konstitution kann daher nicht eindeutig sein, wie auch beispielsweise die Bindung der Atome im Molekül durch dessen Spaltung bei höherer Temperatur sich ändern muß, z. B. bei Hg_2Cl_2, Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6 und vielen anderen, die mit steigender Temperatur ihre Dampfdichte, das heißt ihr Molekulargewicht verringern, bis sie zu HgCl, bzw. $AlCl_3$ und $FeCl_3$ werden.

Von größter Bedeutung ist die Orthophosphorsäure durch ihre Salze, die Phosphate, die infolge der geringen Flüchtigkeit der Säure leicht aus Salzen flüchtiger Säuren zu gewinnen sind. In der Natur findet sich Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ als Apatit und Phosphorit, auch in den gebrannten Knochen, die wesentlich daraus bestehen neben

Digitized by Google

etwas Calciumkarbonat. Das Knochengerüst eines erwachsenen Menschen wiegt etwa 5 kg. Der dichte und erdige Phosphorit von Florida ist das Hauptausgangsmaterial für Superphosphat, der Trivialname eines sehr wichtigen Düngemittels, das aus diesem unlöslichen tertiären phosphorsauren Kalk und Schwefelsäure entsteht, und primäres lösliches Phosphat neben Gips enthält: Superphosphat.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2.$$

Meist in dieser Form oder als Guano und Fäkalien wird den Pflanzen, und indirekt dadurch den Tieren, der notwendige Phosphor geboten, der außer in den Knochen noch im Protoplasma und Samen, im Blut, im Gehirn und in der Nervensubstanz entweder als Salz oder als organisches Derivat der Phosphorsäure enthalten ist.

Beim Arsen und Antimon sind die Oxyde und Salze des dreiwertigen Elements, anders als beim Phosphor, bedeutsamer als die des fünfwertigen. Wie die Phosphorsäure auch durch Oxydation des Phosphors oder der niedrigeren Oxyde mit Salpetersäure, so entsteht ganz analog Arsensäure und Antimonsäure. Ihre Salze, Arsenate und Stibiate, sind isomorph mit den Phosphaten. Das Dinatriumpyrostibiat $Na_2H_2Sb_2O_7$ ist unlöslich, das Kaliumsalz ist löslich, was zum Nachweis des Natriums neben Kalium dient. Arsen- und Antimonoxyde und -sulfide.

Das Arsentrioxyd, Arsenik oder Giftmehl As_2O_3, entsteht beim Abrösten arsenhaltiger Erze, wie des Kupfernickels NiAs und des Glanzkobalts CoAsS, als weißes glänzendes Kristallmehl durch Verflüchtigung in den „Giftfängen“ und wird durch Sublimation gereinigt. Eine zweite unbeständige amorphe Modifikation bildet sich durch Erhitzen der kristallisierten unter Druck oder durch rasches Überhitzen. Dadurch nur gelingt es, sie vor dem Verdampfen zu schmelzen, wonach die Masse amorph glasig und durchsichtig (Weißglas) als unbeständige primäre feste Stufe erstarrt, die später freiwillig sich in die beständige kristallisierte umlagert. Weil die amorphe Modifikation leichter wasserlöslich ist als die kristallisierte, so ist Wasser als Katalysator der Umwandlung dienlich. Da die Dichte bei der Umlagerung wächst, so wird durch Luftzwischenräume das Glas undurchsichtig weiß, von porzellanartigem Aussehen. Arsenik As_2O_3 ist das wohlfeile Ausgangsprodukt der Arsenverbindungen, es reduziert stark und ist sehr giftig. Als Oxyd einer schwachen Säure AsO_3H_3 löst es sich in Alkalien leicht zu Salzen, den Arseniten, auf, die durch Hydrolyse alkalisch reagieren. Medizinisch finden sie gegen Bleichsucht u. a. Verwendung, indem Arsenik die Fettablagerung unterstützt. Das Salz des Kupfers, Scheeles Grün, hat in Form des Doppelsalzes mit Kupferacetat den Namen Schweinfurter Grün, eine sehr giftige Farbe, aber von brillantem leuchtenden Ton. Im Farbätzverfahren der Stoffbedruckung durch Reduktion findet Arsentrioxyd nur noch Arsenik.

Digitized by Google

selten Anwendung, dagegen in der Glasindustrie zur Reduktion von unliebsam färbendem Eisenoxyd Fe_2O_3, schließlich noch als Gift gegen Ungeziefer, ebenso wie das Schweinfurter Grün.

Da das Oxyd As_2O_3 zugleich schwach basisch ist, so löst sich Arsenik auch in Säuren, aber ohne beständige lösliche Salze damit zu geben. Seine Schwefelverbindungen, die schön gelben Sulfide As_2S_3 und As_2S_5, sind unlöslich, ebenso die orangefarbenen des Antimons Sb_2S_3 und Sb_2S_5, die man als Goldschwefel zur Rotfärbung des Kautschuks benutzt. In der Natur finden sich von diesen Sulfiden das Auripigment, As_2S_3, der rote Realgar von der Formel AsS und der grauschwarze Grauspießglanz Sb_2S_3. Auch das Antimonoxyd Sb_2O_3 ist eine schwache Säure. Nur durch Komplexbildung mit anderen Stoffen oft organischer Natur wird sie beständig, z. B. in der Antimonyl-Weinsäure, deren Kaliumsalz der Brechweinstein ist $C_4O_6H_4(SbO)K$. Seine emetische Wirkung wird kaum noch medizinisch verwendet. Er dient dagegen wie andere Salze, die beim Erhitzen durch Hydrolyse das Antimonoxyd bilden, als Beize in der Baumwollfärberei. Das Oxyd selbst, Sb_2O_3, existiert in zwei kristallisierten weißen und einer amorphen braunen Modifikation, dem Antimonocker, und ist sehr ähnlich dem Arsenik As_2O_3. Ein weiteres Oxyd von der Form des homologen Stickdioxyds NO_2 ist das zwischen dem Sesquioxyd des Antimons Sb_2O_3 und seinem Pentoxyd Sb_2O_5 stehende Dioxyd SbO_2, das aus jeder der beiden Stufen beim Glühen unter Sauerstoffverlust bzw. -aufnahme sich bildet und glühbeständig ist, daher die Form der quantitativen Antimonbestimmung darstellt.

Brechweinstein.

Als Metalloide bilden die Elemente dieser Gruppe flüchtige Wasserstoffverbindungen, so der Stickstoff das Ammoniak NH_3, ausgenommen das metallische Wismut; auch ist der Antimonwasserstoff SbH_3 nicht sehr beständig. Analog dem Arsenwasserstoff AsH_3 entsteht er aus den meisten Antimonverbindungen durch ihre Reduktion mit Zink oder Eisen bei Gegenwart von wasserstoffentwickelnder Säure. Wie Arsenwasserstoff, nur noch leichter, zerfällt er durch schwaches Glühen in Wasserstoff und Metall, das sich als blanker Antimon- bzw. Arsenspiegel im Glasrohr hinter der geglühten Stelle absetzt. Diese Probe (Marsh) dient zum Nachweis von Arsen- oder Antimonvergiftungen in der gerichtlichen (forensischen) Analyse, um das Gift in Substanz, eben als Metallspiegel, dem Richter zeigen zu können. Der Arsenwasserstoff ist außerordentlich giftig und brennt mit weißglänzender Flamme, Antimonwasserstoff bläulich, unter Bildung von Arsenik bzw. Antimonoxyd. Im Arsenwasserstoff ist der Wasserstoff wie in einer sehr schwachen Säure durch Metall, z. B. Silber, vertretbar zu unlöslichen Verbindungen, den Arseniden, und auch im Phosphorwasserstoff,

Wasserstoffverbindungen.

Digitized by Google

wie ja auch im Ammoniak NH_3, ist diese Vertretung durch Metall zu bewirken, z. B. zu Natriumamid NH_2Na und zu den Nitriden, z. B. Aluminiumnitrid NAl.

Wie die Nitride oft direkt aus Metall und Stickstoff, so entstehen Phosphide und Arsenide aus den Komponenten, die dann mit Säure, manche Phosphide bereits mit Wasser, die Wasserstoffverbindung, beispielsweise den Phosphorwasserstoff PH_3, entwickeln:

$$Ca_3P_2 + 3H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3.$$

Das Gas riecht ganz besonders unangenehm und ist sehr giftig, es brennt mit grüner Flamme. Aber die Eigenschaft des Ammoniaks, mit Wasser eine Base NH_4OH, mit Säuren Salze des Ammoniums zu geben, wie NH_4Cl, den Salmiak, ist im Phosphorwasserstoff nur gering noch vorhanden. Phosphoniumjodid PH_4J entsteht kristallisiert aus Phosphorwasserstoff PH_3 und Jodwasserstoff HJ; die analoge Verbindung mit Salzsäure PH_4Cl ist schon leicht zersetzlich. Ein flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4, von analoger Zusammensetzung wie Hydrazin N_2H_4, entsteht neben dem gasförmigen Phosphorwasserstoff bei obiger Reaktion aus Phosphorcalcium:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = P_2H_4 + H_2 + 3Ca(OH)_2.$$

Er reduziert noch stärker als Hydrazin, so daß er sich an der Luft von selbst entzündet. Noch ein gelber fester Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ ohne Geruch entsteht bei der gleichen Reaktion als dritte Substanz neben den beiden anderen:

$$15P_2H_4 = 18PH_3 + P_{12}H_6.$$

56. Die sechste Gruppe des periodischen Systems.

O; S, Se, Te; Cr, Mo, Wo, Ur.

Sie umfaßt neben dem Sauerstoff die Elementgruppe des Schwefels, zu der das Selen und Tellur gehören, und als Untergruppe die des Chroms, zu welcher noch das Molybdän, Wolfram und Uran zählen. Während die Elemente der Haupt- und ebenso die der Nebengruppe unter sich die Ähnlichkeit und Abstufung ihrer Eigenschaften zeigen, die ihre Zusammengehörigkeit erwarten läßt, äußert sie sich zwischen den beiden Gruppen kaum anders als in der gleichen Valenz und damit der analogen chemischen Zusammensetzung der gleichen Verbindungsform. Demgemäß sind auch die analogen Salze der Schwefelsäure H_2SO_4 und Selensäure H_2SeO_4 isomorph mit denen der Chromsäure H_2CrO_4, Molybdänsäure H_2MoO_4 usw. Der Schwefel ist zwei-, vier- und sechswertig in seinen Verbindungen, z. B. $S^{II}H_2$, $S^{IV}O_2$ und $S^{VI}O_3$, d. i. Schwefelwasserstoff und die Schwefeloxyde oder Anhydride der Schwefligsäure H_2SO_3 und der Schwefelsäure H_2SO_4. Er ist vielleicht aber auch dreiwertig im blauen Schwefelsesquioxyd S_2O_3,

Digitized by Google

das aus Schwefeltrioxyd SO_3 und Schwefel sich bildet, während das Chrom wesentlich nur drei- und sechswertig ist, und die Verbindungen zwei- und vierwertigen Metalls in den Hintergrund treten.

57. Die Schwefelgruppe: Schwefel, Selen und Tellur.

Schwefelerze.

Der Schwefel findet sich in der Natur als Mineral, besonders in Sizilien und Louisiana, auch in Persien, am Roten Meer u. a., und ist infolge seiner niedrigen Schmelztemperatur 119° leicht ausschmelzbar; in konische Stangen ist das bekannte Handelsprodukt gegossen. Als chemische Verbindung findet sich Schwefel in den sulfidischen Erzen, den natürlichen Schwefelverbindungen der Schwermetalle. Als Kiese bezeichnet man die hellen messing- oder tombakfarbigen spröden und harten Sulfide, z. B. Schwefel- oder Eisenkies oder Pyrit FeS_2, Kupferkies $CuFeS_2$. Glanze sind die dunkelfarbigen weichen und zähen Verbindungen, wie der Bleiglanz PbS, Antimonglanz Sb_2S_3. Blenden sind die hellfarbigen durchsichtigen oder helldurchscheinenden weichen aber spröden Sulfide, wie Zinkblende ZnS. Giltigerze nennt man die silberhaltigen dunklen weichen und doch spröden Sulfarsen- bzw. Sulfantimonverbindungen komplizierter Zusammensetzung. Die Fahlerze ähneln den Glanzen, es sind komplizierte Arsen — und Antimondoppelsulfide (Sulfosalze) des Silbers und anderer Metalle. Der Schwefel aller dieser Sulfide wird zur Metallgewinnung durch Rösten mit Luft in Schwefeldioxyd SO_2 übergeführt, das zur Fabrikation von Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) im Kontaktprozeß, von Schwefelsäure im Bleikammerverfahren oder, nach dem Hargreavesprozeß zur Gewinnung von Natriumsulfat aus feuchtem Kochsalz zusammen mit Luft dient:

$$2NaCl + H_2O + SO_2 + O = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Die Sulfate des Calciums (Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ und Anhydrit $CaSO_4$), des Baryums (Schwerspat $BaSO_4$), des Strontiums und Bleis, sowie des Kaliums und Magnesiums in den Abraumsalzen bilden weitere natürliche Vorkommen des Schwefels.

Selen und Tellur.

Das Selen kommt nur in Spuren in den Sulfiden vor, wie denn allgemein ähnliches chemisches Verhalten gemeinsames Vorkommen bedingt, ein Grund mehr zur Annahme eines genetischen Zusammenhangs der Elemente, wie ihn die Ausdehnung der modernen Atomzerfall-Theorie radioaktiver Stoffe auf die übrigen Elemente (42) nahelegt. Selen wird aus dem Bleikammerschlamm oder dem Flugstaub der Röstgase gewonnen, besonders nach dem Rösten von Zinkblende, in der es auch entdeckt wurde (Berzelius 1817). Das Tellur findet sich noch seltener, meist mit Gold zusammen, es hat schon ganz Metallcharakter. Auch Selen leitet bereits den Strom metallisch und

Digitized by Google

zeigt dabei die merkwürdige Eigenschaft, seine Leitfähigkeit durch Belichtung zu vergrößern, eine Eigenschaft, die man seit langem zur Fernübertragung von Bildern u. ä. zu verwenden sich müht, erfolgreich erst in neuer Zeit nach Überwindung der großen Trägheit dieser Änderung.

Polymorphie des Schwefels.

Die Elemente der Gruppe des Schwefels sind polymorph, d. h. in mehreren allotropen Modifikationen existenzfähig. Der Schwefel ist enantiotrop, weil die verschiedenen Formen ineinander überführbar sind, der rhombische in monoklinen Schwefel und umgekehrt, da ihre Umwandlungstemperatur 95° unterhalb des Schmelzpunkts beider liegt. Bei diesem Temperaturpunkte sind die beiden festen Modifikationen im Gleichgewichte, wie unter ihrem Dampfdruck im Schmelzpunkte die flüssige und feste. Oberhalb 95° ist nur monokliner, nadliger Schwefel beständig, der daher aus dem schmelzenden Schwefel beim Erstarren zuerst entsteht und bernsteingelb sowie elastisch ist. Unterhalb 95° ist nur rhombischer beständig, in welchen der monokline sich daher bei gewöhnlicher Temperatur stets umwandelt, oft unter Erhaltung der äußeren Form (Pseudomorphose). In der Natur findet sich daher allein rhombischer Schwefel. Er ist zitronengelb, spröde und zeigt auch sonst, wie stets allotrope Substanzen dies tun, andere physikalische Eigenschaften, Farbe, Dichte, Löslichkeit und Härte. Erhitzt man gewöhnlichen, also rhombischen Schwefel so schnell, daß er sich oberhalb 95° nicht rasch genug in die monokline Substanz umwandeln kann, also eine Überschreitung des Umwandlungspunkts stattfindet, so schmilzt er nicht wie monokliner bei 119°, sondern bereits bei 115°, dem Schmelzpunkt des rhombischen Stoffs. Als dritte Modifikation zählt der amorphe Schwefel, der, wie stets amorphe Substanzen, als unbeständige Form nach der Stufenregel sich zuerst bildet und auch als solche, z. B. beim Abschrecken der Schmelze in kaltem Wasser, erhalten werden kann. Er ist gummiartig zähflüssig. Die Bildung einer chemischen oder auch einer Kolloidverbindung des Schwefels mit Kautschuk bei 160° unter Druck (Vulkanisation) vermag die Kristallisation und damit das Hartwerden auch des Kautschuks hintanzuhalten. Allmählich verwandelt sich der amorphe Schwefel aber auch hier in die kristallisierte, weil beständigere Modifikation und macht dann den Kautschuk hart. „Schwefelblume“ wird bei rascher Abkühlung von Schwefeldampf in den Kondensationskammern als kristallines gelbes Pulver, „Schwefelmilch“ aus der Lösung von Polysulfiden durch Säuren als weißes Pulver erhalten:

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 = H_2S + S.$$

Beides ist aber nur rhombischer Schwefel in verschieden feiner Verteilung.

Digitized by Google

In Dampfform wie als Flüssigkeit gehen die Unterschiede der verschiedenen Modifikationen naturgemäß verloren; ihr Siedepunkt ist identisch 444°. Die Dichte des Dampfes entspricht hier einem größeren Molekularkomplex, der sich aber allmählich mit steigender Temperatur von acht Atomen bei 500° auf zwei bei 860° vermindert, und erst oberhalb 2400° einatomige Molekeln bildet.

Verhalten. Schwefel ist als Metalloid ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität. Der rhombische und monokline Schwefel lösen sich in Sulfide. Schwefelkohlenstoff und Ölen auf. Analog wie mit Sauerstoff vereinigen sich fast alle Elemente mit Schwefel, die basischen noch lebhafter mit Schwefel als mit Sauerstoff, indem Sulfide, Salze der Schwefelwasserstoffsäure, entstehen. Unter Feuererscheinung bildet sich aus den Komponenten beim Erwärmen Schwefeleisen FeS, aber auch Schwefelkupfer Cu_2S und Schwefelsilber Ag_2S. Bei gleicher Wertigkeit der Metalle ist die chemische Zusammensetzung von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen naturgemäß analog. Wie den Oxyden die Sulfide, so entsprechen den Oxydulen die Sulfüre, den Polyoxyden die Polysulfide. Anders als die Oxyde sind die Sulfide vielfach farbig und daher auch als Malerfarben im Gebrauch: so ist das Quecksilbersulfid HgS rot (Zinnober), das aber auch in einer schwarzen Modifikation existiert, das Sulfid des Arsens hochgelb (Auripigment As_2S_3 oder, künstlich gewonnen, Gelbglas genannt) und in anderer Zusammensetzung auch rot (Realgar AsS oder Rotglas). Das Sulfid des Antimons Sb_2S_3 ist orange (Goldschwefel) und grauschwarz (als natürlicher Grauspießglanz), das des Cadmiums CdS kanariengelb (Brillantgelb), des Mangans MnS fleischfarben oder auch grüngelb, des vierwertigen Zinns SnS_2 goldfarben (Musivgold), vom zweiwertigen Zinn SnS gelbbraun, das des Zinks ZnS weiß. Die Sulfide vom Eisen FeS, Kobalt CoS, Nickel NiS, Kupfer CuS und Cu_2S und vom Wismut Bi_2S_3 sind braun bis schwarz. Ebenso braunschwarz sieht das Sulfid des Bleis PbS aus, und durch seine Entstehung dunkeln Ölgemälde, deren weiße und gelbe Farben oft Bleiverbindungen sind, unter dem Einfluß der kleinen Schwefelwasserstoffmengen in Wohnräumen leicht nach. Durch Oxydation mit Hydroperoxyd H_2O_2 aber entsteht aus dem braunen Schwefelblei PbS weißes Sulfat $PbSO_4$, was zum Regenerieren der Gemälde benutzt wird.

Im Sauerstoff verbrennt Schwefel mit charakteristisch bläulicher Flamme zum stechend riechenden Schwefeldioxyd SO_2; seine Verwendung infolge dieser leichten Entzündbarkeit für Schwefelhölzer hat seit Einführung der schwedischen Zündhölzer fast ganz aufgehört. Für Schwarzpulver und Feuerwerk dient er nach wie vor. Die desinfizierende Wirkung durch Bildung geringer Mengen Säure an der Luft

Digitized by Google

bedingt seine Verwendung zum Bestreuen der Weinreben gegen Pflanzenkrankheiten.

Schwefelwasserstoff.

Seine Verbindung mit Wasserstoff ist ein giftiges Gas, der Schwefelwassertoff H_2S, der aus dem Schwefel des Eiweißes durch Fäulnis entsteht und den Geruch faulender Eier veranlaßt, auch die nicht seltenen Vergiftungen durch Kloakengase verursacht, weil er schon bei $^1/_2$ Proz. in der Luft schädlich wirkt. Da er eine schwache Säure ist, so sind seine löslichen Salze, die Sulfide, in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten, so daß er in natürlichen Wässern, den Schwefelquellen, gasförmig gelöst enthalten ist. Er ist etwa zu drei Volumen löslich in einem Volumen Wasser.

Sein Kaliumsalz, Schwefelkalium oder Kaliumsulfid K_2S, wird unter dem Namen Schwefelleber (der Hepar der Alchimisten) zu Schwefelbädern benutzt, das Calciumsalz CaS dient, ebenso wie Calciumthiosulfat CaS_2O_3, als Bologneser oder Balmainsche Leuchtfarbe, da es dank geringer Verunreinigungen durch Mangansulfid MnS, Zinksulfid ZnS oder Schwefelwismut Bi_2S_3, durch Radiumsulfid RaS u. a. nach starker Belichtung wundervoll nachleuchtet, lumineszieret. Vielleicht entsteht durch die Belichtung eine chemische Verbindung, die im Dunkeln wieder freiwillig, d. h. unter (Licht-)Energieentwicklung zerfällt. Die meisten Sulfide werden als Salze einer schwachen, wenig löslichen und flüchtigen Säure durch starke, in Lösung beständige Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, und hierauf beruht die Darstellung des Gases z. B. aus Schwefeleisen:

Leuchtfarben.

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Die größere oder geringere Löslichkeit der Sulfide, die, wie erwähnt, oft charakteristische Farben aufweisen, in starken oder schwachen Säuren bedingt die allgemeine Verwendung des Schwefelwasserstoffs als Gruppenreagenz zur Erkennung und Bestimmung der Schwermetalle in der analytischen Chemie.

Hydropersulfid.

Analog dem Hydroperoxyd H_2O_2 gibt es auch ein Hydropersulfid H_2S_2, eine gelbe ölige Flüssigkeit.

Oxyde des Schwefels.

Von den Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind das Dioxyd und Trioxyd von größter Bedeutung, die Anhydride der Schwefligsäure bzw. Schwefelsäure, deren Salze die Sulfite bzw. Sulfate sind. Aus der Schwefligsäure H_2SO_3 entsteht durch Reduktion mit Zink die Hydroschwefligsäure $H_2S_2O_4$, deren Natriumsalz $Na_2S_2O_4$ auch direkt aus Natrium und Schwefeldioxyd entsteht, und als sehr starkes Reduktionsmittel in der Färberei mit Indigo und anderen Küpenfarbstoffen zur Herstellung der farblosen „Küpe", des löslichen Reduktionsprodukts des Farbstoffes, dient. Mit diesem reduzierten löslichen Indigo z. B. wird das Gewebe getränkt und dann der

Hydrosulfit.

Digitized by Google

Oxydation durch Luft ausgesetzt, wobei sich der blaue unlösliche Farbstoff durch Oxydation in der Faser wieder zurückbildet. Der Name Hydrosulfit kommt eigentlich dem primären Natriumsulfit $NaHSO_3$ zu, hat sich aber für dessen Reduktionsprodukt $Na_2S_2O_4$ bereits vollkommen eingebürgert.

Schwefligesäure und Sulfite.

Schwefeldioxyd befindet sich als vegetationsschädliches farbloses Gas in den Rauchgasen der Kohlen und des Koks. Es reizt stark zum Husten und ist leicht zu verflüssigen, durch atmosphärischen Druck schon bei -8^0, und dient zweckmäßig dank seiner großen Verdampfungswärme wie flüssiges Ammoniak und Kohlendioxyd als Medium des Wärmetransports in der Kältemaschine. Mit Wasser bildet es eine schwache Säure, die Schwefligesäure H_2SO_3, aus deren Salzen, den Sulfiten, es durch stärkere und beständigere Säuren ausgetrieben wird. Es reduziert, wenn auch weniger heftig als die Hydroschwefligsäure, Pflanzenfarbstoffe, z. B. im Stroh, und dient in der Bier- und Weinbereitung und für ihre Lagerung beim Fässerschwefeln als Antiseptikum gegen Schimmelpilze. Seine Bildung beim Rösten der Metallsulfide, z. B. der Zinkblende oder des Pyrits, ist das Ausgangsverfahren zur Darstellung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd, d. i. Schwefelsäureanhydrid

$$ZnS + 3O = SO_2 + ZnO;\ 4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Die Oxydation von Schwefeldioxyd zum -trioxyd mit gasförmigem Sauerstoff vollzieht sich indessen bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, praktisch so gut wie nicht. Sie bedarf vielmehr zur Beschleunigung eines Katalysators, wozu man Platin oder Eisenoxyd mit gleichzeitiger Temperaturerhöhung verwendet, wenn man nicht, wie bei gewöhnlicher Temperatur im Bleikammerprozeß, unter Benutzung von Stickoxyd als Katalysator die freiwerdende Energie der Hydratisierung des Oxydationsproduktes zu Schwefelsäure zugleich ausnutzen kann:

$$SO_2 + O = SO_3;\ SO_3 + H_2O = SO_4H_2.$$

Nur ultraviolette Strahlen und dunkle elektrische Entladung wirken ebenfalls beschleunigend auf die Vereinigung der Röstgase auch schon bei niedriger Temperatur, ohne daß dies aber bisher technisch benutzt worden wäre.

Schwefelsäure-Kontaktprozeß.

Die Schwefelsäure. Der Kontaktprozeß: Das Gleichgewicht der Reaktion $SO_2 + O \rightleftarrows SO_3$ ergibt unterhalb 450^0 praktisch quantitative Ausbeute an Schwefeltrioxyd, die sich nur dadurch bei 450^0 in der Praxis ein wenig vermindert, daß in den Röstgasen nicht reiner Sauerstoff, sondern neben viel Stickstoff nur 10 Proz. Sauerstoff und nur 7 Proz. Schwefeldioxyd, diese also in geringerer Konzentration sich befinden. Platin, das als fein verteilter „Schwamm" zu 10 Proz.

Digitized by Google

auf Asbest als Unterlage Verwendung findet, hat vor Eisenoxyd als Katalysator den Vorzug, schon bei 450° das Gleichgewicht herbeizuführen, hat aber den Nachteil höheren Preises und großer Empfindlichkeit gegen Spuren Verunreinigung durch Arsen, das als glasiger Arsenik As_2O_3 die Oberfläche des Katalysators verglast und seine Wirkung verhindert. Eisenoxyd ist hiergegen unempfindlich, es bildet eine Verbindung mit Arsenik, und ist überdies sehr wohlfeil. Es hat aber den Nachteil, erst oberhalb 600° zu wirken, weil dort erst die Bildung von Ferrisulfat durch dessen völlige Dissoziation bei dieser Temperatur unmöglich und damit Katalyse durch das Oxyd ermöglicht wird. Bei dieser höheren Temperatur wird aber das Gleichgewicht für die Ausbeute an Schwefeltrioxyd ungünstiger, so daß man am besten mit der Kombination arbeitet von Eisenoxyd bei 600° und nachfolgendem Platinkontakt in geringerer Menge bei 450°, der dann den unverbundenen Betrag an Schwefeldioxyd vollständig oxydiert.

Schwefeltrioxyd.

Das Schwefeltrioxyd ist flüssig, ölig, seine Lösung in konz. Schwefelsäure heißt daher seit Jahrhunderten Oleum. Es siedet schon bei 46° und raucht sehr stark an feuchter Luft durch Bildung von Tröpfchen flüssiger Schwefelsäure H_2SO_4. Die Vereinigung mit Wasser, die Hydratation, geht sehr energisch vor sich unter Zischen, d. i. einer abwechselnden Dampfbildung und -Kondensation mit starker Erhitzung. Die erzeugte Schwefelsäure entwickelt weitere Wärme beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung wasserreicherer Hydrate. Durch diese Wasserbindung tritt bei Einwirkung von Schwefelsäure auf viele organische Substanzen, welche Sauerstoff und Wasserstoff neben Kohlenstoff enthalten, wie Holz und Zucker (Kohlehydrate), Verkohlung ein. Auf den gleichen Vorgang der Wasserbindung gründet sich auch die große technische Verwendung der Schwefelsäure bei vielen Reaktionen der organischen Chemie, die unter Wasserbildung verlaufen, z. B. bei der Darstellung von manchen Sprengstoffen — Nitroglyzerin, Schießbaumwolle, Pikrinsäure, Trinitrotoluol —, und die gleichbleibend hohe Konzentration der einwirkenden Salpetersäure und daher gleichzeitige Mitwirkung konz. Schwefelsäure verlangen. Auf diese Hygroskopizität gründet sich auch die allgemeine Verwendung der konz. Schwefelsäure als Trockenmittel in Exsikkatoren.

Durch eine Spur Wasser als Katalysator polymerisiert sich flüssiges Schwefeltrioxyd unterhalb 27° zu unschmelzbaren, seideglänzenden Nadeln von doppelter Molekülgröße $(SO_3)_2$.

Bleikammerprozeß.

Der Bleikammerprozeß zur Darstellung von Schwefelsäure verläuft in Kammern, die von Bleiplatten gebildet werden; durch die Bildung unlöslichen Bleisulfats an der Oberfläche wird das Blei vor

Digitized by Google

weiterem Angriff geschützt. Mit Hilfe von Wasserdampf und Salpetersäure tritt hier Oxydation des Schwefeldioxyds ein unter Erzeugung mehrerer unbeständiger, leicht entstehender und leicht zersetzlicher Zwischenprodukte. Hierbei wird stets wieder Stickoxyd zurückgebildet, das sich durch Luftsauerstoff sofort zu Stickdioxyd oxydiert und als Katalysator seinen aufgenommenen Sauerstoff weiter auf Schwefeldioxyd überträgt. Die summarischen Hauptphasen der Reaktion in Gleichungen sind folgende:

$$SO_2 + H_2O + HNO_3 = H_2SO_4 + HNO_2;\ 2HNO_2 = H_2O + NO + NO_2;$$
$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO;\ NO + O = NO_2.$$

Am Ende der Kammern befindet sich der „Gay-Lussac-Turm", welcher die abgehenden Stickoxyde durch herabrieselnde Schwefelsäure mit einem Gehalt von 70—80 Proz. H_2SO_4 absorbiert unter Bildung von gelöster Nitrosulfonsäure oder Nitrosylschwefelsäure $SO_3H \cdot NO_2$:

Nitrosylschwefelsäure.

$$2SO_2(OH)_2 + NO + NO_2 = 2SO_2(OH)NO_2 + H_2O.$$

Diese fließt dann wieder im „Gloverturm" herunter, der vor den Bleikammern liegt, gemischt mit der Kammersäure von 60—65 Proz. H_2SO_4. Das Gemisch kühlt die entgegenströmenden heißen Röstgase dabei ab und konzentriert sich selbst dadurch in der Hitze unter Abgabe von Stickoxyd, Stickdioxyd und Wasserdampf, welche von neuem in die Kammern ziehen, zu stärkerer Säure bis zu 80 Proz H_2SO_4, von der ein Teil dann wieder den „Gay-Lussac" speist:

$$2SO_2(OH)NO_2 + H_2O = 2SO_2(OH)_2 + NO + NO_2.$$

Die Nitrosylschwefelsäure entsteht auch kristallisiert (Bleikammerkristalle) in den Kammern bei Mangel an Wasser, durch das sie dort ähnlich wie im Gloverturm zersetzt wird.

Verhalten.

In anderen besonderen Türmen mit heißen Flammengasen erfolgt dann weitere Konzentration der Schwefelsäure bis zu 98 Proz. H_2SO_4 vom spez. Gew. 1,8413, die als konz. Schwefelsäure gehandelt wird. Mit dem Gehalt ändert sich die Dichte, und es ergibt sich daher aus dem spez. Gew. der Gehalt. Reine Schwefelsäure, sog. Monohydrat H_2SO_4, ist nicht durch weiteres Eindampfen zu erhalten, sondern nur durch Zusatz von Schwefeltrioxyd zur konz. Schwefelsäure von 98 Proz. oder durch Ausfrieren des Monohydrats bei niedriger Temperatur und Zentrifugieren der Kristalle: denn die Kurve der Siedetemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration hat, wie bei der Salpetersäure, ein Maximum, das hier bei 98 Proz. liegt, so daß die 100proz. Säure niedriger siedet als 98proz. Man kann aber natürlich durch fraktioniertes Destillieren nicht von einer Substanz höheren Siedepunktes zu solcher niederer Siedetemperatur gelangen, sondern nur umgekehrt.

Digitized by Google

Ähnlich zeigt auch die Kurve der Dichte in Abhängigkeit von der Konzentration ein Maximum, so daß Schwefelsäure von 94,5 Proz. die gleiche Dichte wie die von 100 Proz. hat.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische starke Säure, die hierdurch und durch ihre Beständigkeit infolge hohen Siedepunkts (338°) die meisten Säuren aus ihren Salzen verdrängt — nicht aber z. B. die noch beständigere Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure —, so daß Sulfate leicht zu gewinnen sind. Durch unedle Metalle wird aus der Schwefelsäure der Wasserstoff entwickelt und zum Teil dabei weitgehende Reduktion der Säure bewirkt, die bis zur Bildung von Schwefelwasserstoff H_2S gehen kann:

$$H_2SO_4 + 8H = 4H_2O + H_2S.$$

Edlere Metalle müssen durch Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd erst oxydiert werden, um Salzbildung einzugehen.

$$Cu + 2H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O + CuSO_4.$$

Aber selbst das unedle Eisen wird in der Kälte nicht angegriffen von konzentrierter Schwefelsäure, und zwar mangels genügender Ionisation derselben in Übereinstimmung mit ihrer sehr geringen Leitfähigkeit.

Verwendung.

Schwefelsäure ist der für die chemische Industrie notwendigste Stoff da sie zur Gewinnung von Salpetersäure HNO_3 und Salzsäure HCl aus ihren Salzen, zur Darstellung von Sulfat Na_2SO_4 und Leblanc-Soda, von Superphosphat und Alaun $KAl(SO_4)_2$, von Sprengstoffen, von Indigo, Alizarin und anderen Farben, auch von Stärkezucker, direkt und damit indirekt fast in der ganzen chemischen Industrie benötigt wird. Ebenso verbraucht die Füllung der Bleiakkumulatoren große Mengen der Säure. Deutschland stellt etwa $1\frac{1}{2}$ Millionen Tonnen Schwefelsäure jährlich her.

Rauchende Säure.

Rauchende Schwefelsäure, die Schwefeltrioxyd enthält und in früheren Jahrhunderten als Nordhäuser Schwefelsäure durch Destillation von Eisensulfat gewonnen wurde, wie es aus verwittertem Pyrit an der Luft entstanden war:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3,$$

wird jetzt durch Zusatz von Schwefeltrioxyd zu konz. Schwefelsäure erhalten. Man nimmt in ihr die Polysäure $H_2S_2O_7$ an, deren Salze als Pyrosulfate bezeichnet werden, weil sie aus primären Sulfaten durch Glühen entstehen: $2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$.

Überschwefelsäure.

Durch elektrolytische Oxydation von kalter 50proz. Schwefelsäure entsteht anodisch die Überschwefelsäure:

$$2SO_4H' + 2\oplus = S_2O_8H_2 = HO \cdot O_2S \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH.$$

Es ist eine Peroxydsäure, d. h. mit einer Bindung zwischen zwei O-Atomen wie im Natriumperoxyd $NaO \cdot ONa$. Das Kalium und Ammo-

Digitized by Google

niumpersulfat $(NH_4)_2S_2O_8$ ist schwer löslich und daher leicht zu gewinnen. Entsprechend ihrer Darstellung unter Energieaufwand haben sie stärker oxydierende Wirkung als gewöhnlicher Sauerstoff. Die dem Peroxyd der Persulfate entsprechende Persäure, welche den Hydroperoxydrest $\cdot O \cdot OH$ enthält, die Carosche Säure oder Sulfomonopersäure $HO \cdot O_2S \cdot OOH$, entsteht aus der Überschwefelsäure durch Wasseraufnahme infolge Hydrolyse, die, wie die Wasseraufnahme z. B. bei der Zuckerinvertierung (75), durch Schwefelsäure katalytisch beschleunigt wird:

Persäuren.

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5.$$

Die Carosche Säure wird in der Technik als gutes Oxydationsmittel benutzt und entsteht auch aus konz. Hydroperoxyd und Schwefelsäure direkt durch doppelten Umsatz:

$$HO \cdot O_2S \cdot OH + H \cdot OOH = HO \cdot O_2S \cdot OOH + H_2O.$$

Durch Aufnahme von Schwefel bildet sich aus Schwefeltrioxyd das blaue, kristallisierte Schwefelsesquioxyd S_2O_3. Analog entstehen aus Sulfiten, Salzen der Schwefligsäure H_2SO_3, mit Schwefel Salze der Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$, die frei sehr unbeständig ist. Ihr Natriumsalz aber, $Na_2S_2O_3$, wird bei der Chlorbleiche als Absorptionsmittel von Chlor, als „Antichlor", und als Fixiernatron in der Photographie zum Lösen von Bromsilber (zu Natriumsilberthiosulfat $NaAgS_2O_3$) verwendet.

Thiosulfat.

Schwefelkohlenstoff CS_2 entsteht aus rotglühender Kohle und Schwefeldampf als stark lichtbrechende Flüssigkeit, die schon bei 46° siedet. Er dient zur Fettextraktion und zum Lösen von Schwefel für die Kautschukvulkanisation. Als endotherm entstehende Verbindung zersetzt er sich freiwillig leicht, und die entstehenden Verunreinigungen bedingen seinen häßlichen Geruch. Schwefelkohlenstoff ist brennbar, und mit Luft explodiert sein Dampf heftig, so daß die technische Verwendung nicht ohne Gefahr ist.

Schwefelkohlenstoff.

Von anderen Verbindungen des Schwefels sind die Abkömmlinge des Stickstoffs besonders zahlreich. So sind Sulfonsäuren des Ammoniaks und des Hydroxylamins bekannt:

Schwefelstickstoff- und -phosphorverbindungen.

$NH_2(SO_3H)$;	$NH(SO_3H)_2$;	$N(SO_3H)_3$;	$SO_2(NH_2)_2$;	$HON:(SO_3H)_2$
Amido-	Imido-	Nitrilo-	Sulfamid;	Hydroxylamin-
		Sulfonsäure;		disulfonsäure.

Während sich mit rotem Phosphor der Schwefel direkt und unter Feuererscheinung vereinigt zu Phosphorpentasulfid P_2S_5 und dem für Zündhölzer statt Phosphor neuerdings gebrauchten Sulfid P_4S_3, entsteht Schwefelstickstoff N_4S_4 als endothermer Explosivstoff nicht direkt aus den Komponenten, sondern aus Schwefeldichlorid SCl_2 durch Ammoniak:

$$4NH_3 + 6SCl_2 = N_4S_4 + 12HCl + S_2.$$

Digitized by Google

Er bildet orange, derbe Kristalle, die beim Entzünden nur schwach verpuffen, durch Schlag oder Initialzündung mit Knallquecksilber aber außerordentlich kräftig explodieren.

58. Die Chromgruppe: Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran.

Wertigkeit.

Die Chromgruppe ist mit Bezug auf die Valenz der ihr zugehörigen Elemente sehr variabel. Das Chrom (Vauquelin) selbst, wie erwähnt, ist wesentlich drei- und sechswertig, Molybdän und Wolfram (Scheele) meist sechswertig, Uran (Klaproth) vier- und sechswertig. Daneben ist Chrom aber auch charakteristisch zweiwertig und auch vierwertig. Auch Wolfram ist vierwertig, aber auch fünfwertig neben der charakteristischen Sechswertigkeit, und je nach der Wertigkeit äußert sich Ähnlichkeit und Isomorphie der Elemente untereinander.

Basizität der Oxyde.

Die Basizität der analogen Oxyde steigt auch hier mit dem Atomgewicht der Elemente gleicher Gruppe, so daß die Oxyde am negativsten, d. h. am deutlichsten sauer, beim Chrom sind und bei gleicher Wertigkeit die höheren Oxyde dort auch am wenigsten beständig, der Sauerstoff also am oxydationsfähigsten in dem Chromtrioxyd CrO_3 ist. Dagegen geben die entsprechenden Oxyde des Molybdäns, Wolframs und Urans, MoO_3, WO_3, UO_3, zwar noch Salze mit Alkalien — das komplexe Natriumdiuranat $Na_2U_2O_7$ wird als Farbe, Urangelb, und in Glasschmelzen zur Erzeugung prächtig gelbgrüner Fluoreszenz benutzt —, es sind aber keine Oxydationsmittel mehr. Urantrioxyd bildet sogar die in Lösung beständigen Salze des Urans gar nicht mit Basen, sondern mit Säuren. Es sind die basischen oder Uranylverbindungen mit dem zweiwertigen Oxydrest oder Radikal Uranyl UO_2'', z. B. das Uranylnitrat $UO_2''(NO_3)_2'$, wie alle Uranylverbindungen von schön gelbgrüner Fluoreszenz, das Ausgangsmaterial für die übrigen Uranverbindungen. Doch auch Molybdän- und Wolframsäure sind nur beständig durch Komplexbildung, sei es als Polysäuren, ähnlich der Kieselsäure und Borsäure, sei es durch Komplex mit anderen Säuren. So entstehen komplexe Bor- und Kieselwolframsäuren und die schön gelbe Phosphormolybdänsäure, deren kristallisiertes Ammoniumsalz unlöslich ist, und zur Bestimmung der Phosphorsäure dient $(NH_4)_3(PO_4 \cdot 12MoO_3)$.

Chromoxyd.

Das Oxyd dreiwertigen Chroms Cr_2O_3 ist dagegen schwach basischer Natur, so daß es mit Säuren die Chromisalze gibt, die isomorph mit Aluminium- und Ferrisalzen sind, wie der Chromalaun $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Die Salze schwächerer Säuren sind in Lösung freilich hydrolytisch gespalten, z. B. das Acetat und Fluorid, und finden daher als Baumwollbeizen zur Bildung von Chromlacken Verwendung, Adsorptionsverbindungen des Chromoxyds mit Farbstoffen. Schwefelwasserstoff und

Digitized by Google

Kohlensäure sind zu schwache Säuren, um überhaupt Salze mit dem Chromiion zu bilden. Amphoter wie das Aluminiumoxydhydrat, bildet das Chromoxydhydrat $Cr(OH)_3$ auch mit starken Basen Salze, die Chromite, die aber schon beim Kochen quantitativ hydrolytisch gespalten werden unter Bildung von Chromihydroxyd ($Cr(OH)_3$). Dies freie grauviolette Oxydhydrat wandelt sich durch Erhitzen unter Wasser auf 250° in ein isomeres brillantgrünes Hydrat um von der Formel $2Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$, das technisch aus Chromiborat durch Hydrolyse gewonnen wird und als sehr beständige schöne Lasurpigmentfarbe (Guignetgrün) in der Farbdruckerei für Banknoten und Baumwolle dient. Das wasserfreie Oxyd Cr_2O_3 ist als Chromgrün in der Ölmalerei viel benutzt. Interessant ist, daß das Oxyd zwischen der Chromsäure CrO_3 und dem Chromoxyd Cr_2O_3, das Chromochromat $CrO_4 : Cr$ ($= Cr_3O_4$ oder einfacher CrO_2), magnetisch ist ähnlich anderen Zwischenoxyden, wie z. B. Magneteisenstein Fe_3O_4. Das analoge kupferbraune Oxyd des Urans UO_2 ist es jedoch nicht — es dient als schwarze Glasfarbe —, ebensowenig das analoge WO_2 und MoO_2. Nicht nur die Oxyde, auch die Salze der Gruppe zeigen schöne Farben, die den Typ der Gruppe, das Chrom, besonders auszeichnen und ihm seinen Namen gaben.

Guignetgrün.

Die Metalle dieser Gruppe sind spröde und hart und sehr hoch schmelzbar, zwischen 2000—3000°, Chrom und Molybdän wenig über 2000°. Ihre regulinische Darstellung gelingt daher nur bei der hohen Temperatur, wie sie zur Reduktion ihres Oxyds im Kohlelichtbogen oder mit Aluminium erreicht wird, und die man für die strengflüssigen Metalle, Wolfram und Uran, beim Thermitverfahren noch steigern muß durch Zusatz flüssiger Luft. Sie werden in Form von Eisenlegierungen als Zusatz für Werkzeug- und Schnelldrehstahl, Panzerplatten u. a. Spezialstähle benutzt. Wegen seiner hohen Schmelztemperatur wird das gutleitende Wolfram verwendet als Ersatz für den Kohlefaden der elektrischen Glühlampe. Dazu wird es aus dem Trioxyd WO_3 mit Wasserstoff bei etwa 800° als amorphes Pulver erhalten. Molybdän läßt sich zu dünnem Draht ausziehen, der Wolframfaden aber wird unter hohem Druck aus dem amorphen Pulver gepreßt und bei 2000° zusammengeschweißt. Das spez. Gewicht der Metalle steigt von dem des Chroms 6,8 über Molybdän 8,6 zum Wolfram und Uran mit etwa 19. Die Metalle sind ziemlich unedel, etwa wie Cadmium oder Zink, also leicht oxydierbar, aber durch Oberflächenoxyd in kristallisiertem Zustande geschützt. Von verdünnten Säuren sind sie leicht angreifbar, in Salpetersäure aber passiv, offenbar wieder durch ein Oberflächenoxyd; denn sie werden als kathodische Elektroden, also bei der Reduktion, sowie in Berührung mit einem Reduktionsmittel wieder aktiv, d. h. durch Säuren angreifbar.

Die Metalle.

Digitized by Google

Chromsäure und Chromate.

Aus dem Hauptvorkommen des Chroms, dem Chromeisenstein $Cr_2O_3 \cdot FeO$, wird durch Schmelzaufschluß mit Soda in Flammöfen unter Mitwirkung der Luft das leichtlösliche gelbe Chromat gebildet:

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3O = 2CO_2 + 2Na_2CrO_4.$$

Einfacher schließt man mit Chromsäure und Schwefelsäure auf, wodurch das Eisenoxydul des natürlichen Chromits zu Eisenoxyd oxydiert wird und zugleich dann mit dem Chromoxyd in der Schwefelsäure sich löst. Das dreiwertige Chromiion $Cr^{\cdots}$ ist grün, das zweibasische Chromation CrO_4'' ist gelb. Sein leuchtend gelbes Bleisalz $PbCrO_4$ dient als Pigmentfarbe, Chromgelb, ebenso das orangefarbene basische Bleichromat (Chromorange), das Baryumsalz $BaCrO_4$ hat als Farbe den Trivialnamen „gelbes Ultramarin". Durch Zusatz von Säure zu Chromaten entsteht das rote Dichromation Cr_2O_7'', dessen Kaliumsalz, das Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$, schwer löslich ist und zur Reinigung der Säure dient:

Bichromat.

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + K_2Cr_2O_7.$$

Mit konz. Schwefelsäure entsteht daraus das Säureanhydrid der Chromsäure CrO_3 in roten Kristallen, das stark oxydiert:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + 2CrO_3.$$

Durch Bichromsäure wird zur Darstellung von Alizarinfarben das Ausgangsmaterial, das Anthracen, zum Anthrachinon oxydiert; die oxydierende Sauerstoffabgabe der Bichromsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$Cr_2O_7H_2 + 3H_2SO_4 = 4H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + 3O.$$

Das resultierende Chromisulfat wird dann anodisch elektrolytisch wieder zu Bichromsäure regeneriert:

$$2Cr^{+++} + 7H_2O + 6\oplus + 2\oplus\ominus = Cr_2O_7^{=} + 14H^{+}.$$

Das rote Ammonbichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ verbrennt mit lebhaftem Sprühen beim schwachen Anwärmen unter Bildung von grünem Chromoxyd (Vesuvtee) neben Stickstoff und Wasserdampf.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2.$$

Der freiwillige Zerfall mancher Chromate wird auch durch Licht katalytisch beschleunigt. Da besonders leimhaltige Chromate lichtempfindlich sind, so gibt der Leim mit dem durch Reduktion im Licht entstandenen Chromoxyd eine unlösliche Kolloidverbindung, er wird gegerbt. Durch die Wasserlöslichkeit des unbelichteten Chromatteils kann das Negativ fixiert und der Prozeß im Lichtdruckverfahren benutzt werden. Eine ähnliche Adsorptionsverbindung mit Chromoxyd bildet sich auch bei der industriell sehr wichtigen Chromgerbung aus der Haut und dem Chromisalz, oder in der experimentellen Histologie beim Gewebehärten mit dem Chromoxyd, das aus der Chromsäure durch Reduktion seitens der Gewebe entsteht. Infolge dieser Eigenschaft zählen Chromate auch zu den Industriegiften.

Digitized by Google

Perchromsäure. Eine Hydroperoxydverbindung der Chromsäure, vielleicht der Caroschen Säure H_2SO_5 ähnlich, aber beständiger, enthält die schöne violette Lösung, welche aus Chromsäure und Hydroperoxyd sich bildet, die Perchromsäure. Mit tiefblauer Farbe löst sie sich in Äther, und rote Kristalle der Formel K_3CrO_8 sind aus einer neutralen Lösung isolierbar. Auch Molybdänsäure und Wolframsäure geben mit Hydroperoxyd Sauerstoff entwickelnde Verbindungen (Persäuren) noch unbekannter Zusammensetzung.

Wolframate. Unlösliches gelbes Wolframsäureanhydrid WO_3 wird in der Hitze durch Säuren aus den Salzen, den Wolframaten, abgeschieden, von denen sich das Ferrosalz als Mineral findet, der Wolframit $FeWO_4$, und das Calciumwolframat $CaWO_4$, der Scheelit. In der Kälte fällt Wolframsäure H_2WO_4 aus. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure oder mit Zinnchlorür entsteht aus Wolframaten das blaue als Hydrosol klar lösliche Wolframpentoxyd W_2O_5. Bei der Molybdänsäure geht die Reduktion über das analoge blaue Oxyd weiter zu braunem Molybdänsesquichlorid $MoCl_3$.

Wolframbronzen. Die schön glänzenden Wolframbronzen gelber, roter und blauer Farbe unbestimmter Zusammensetzung $Na_m(WO_3)_n$ entstehen aus Natriumwolframat Na_2WO_4 durch Schmelzreduktion mit Zinn oder gasförmigem Wasserstoff.

Molybdänsäure. Molybdänsäureanhydrid MoO_3 wird durch Rösten des natürlichen bleigrauen graphitähnlichen Molybdänglanzes MoS_2 erhalten, auch aus dem natürlichen Bleimolybdat $PbMoO_4$ (Gelbbleierz) durch Ausfällung des Bleis. In Alkalien wie in Ammoniak löst es sich gleich der Wolframsäure zu Molybdat, z. B. Na_2MoO_4, mit Säure scheidet sich aber aus den Salzen keine Molybdänsäure ab wie bei den Wolframaten, da hier komplexe Polysäuren kolloid gelöst bleiben, und durch Dialyse mit dichter Dialysator-Membran auch als Hydrosol daraus zu gewinnen sind. Aus den Oxyden des Molybdäns und Wolframs entstehen durch Reduktion in Wasserstoff bei hoher Temperatur die Metalle, während Chromsäure abweichend hiervon beim Erhitzen damit nur bis zum grünen Chromoxyd Cr_2O_3 sich reduziert.

Uransäure. Ein schwarzes Uranosalz der Uransäure, also ein Uranouranat der Zusammensetzung $(UO_4)_2U^{IV} = U_3O_8$ ist das natürliche Uranpecherz, das in Salpetersäure sich aber zu Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ löst, so daß hier das Urantrioxyd als basisches Oxyd reagiert. Dies Pecherz enthält wie andere Uranmineralien noch Edelerden und Radium, auch Stickstoff und Helium, die beim Erhitzen unter Aufflammen daraus entweichen, also vielleicht endotherm gebunden sind.

Chromoxydsalze. Die dreiwertigen löslichen Chromisalze, z. B. Chromichlorid $CrCl_3$, sind in wässriger Lösung unbeständig grün und wandeln sich bald

Digitized by Google

in die beständigere violette Lösung um, die bei steigender Temperatur wieder in die dort beständige grüne Form übergeht. Diese Isomerie der beiden Chromilösungen ist wahrscheinlich bedingt durch eine Änderung der Ionisation, die ihre konstitutionelle Deutung findet in der Wernerschen Anschauung von der verschiedenartigen Bindung der Chloratome in der ersten wasserhaltigen ionenfreien bzw. zweiten ionogenen Koordinationssphäre des Chromi-Zentralatoms (s. S. 49 u. 165). Da das Chromion nur wenig beständig ist, so bildet es gern Komplexe zur Verstärkung, z. B. mit Ammoniak die Chromiammine $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, deren Studium zur Kenntnis der neuen Anschauungen über die Konstitution der anorganischen Verbindungen beigetragen hat. Durch Reduktion mit Zink in Salzsäure bildet sich aus Chromisalzen das blaue Chromochlorid $Cr^{II}Cl_2$, das sehr stark reduziert und daher Sauerstoff lebhaft absorbiert, mit Platin als Katalysator aus wäßriger Lösung sogar Wasserstoff entwickelt. Das gelbe Hydroxydul $Cr(OH)_2$ zersetzt Wasser ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung, indem es in das Hydroxyd übergeht:

$$Cr(OH)_2 + H_2O = Cr(OH)_3 + H.$$

Das wasserfreie Chromchlorid $CrCl_3$, das in pfirsichblütfarbenen großen Blättern sublimiert, ist einer der schönsten Körper der anorganischen Chemie. Es bildet sich aus Chromoxyd beim Glühen mit Kohle und Chlor, einer allgemeinen Methode zur Darstellung von Chloriden, und ist ganz unlöslich in Säuren.

59. Die siebente Gruppe des periodischen Systems

F, Cl, Br, J; Mn.

Sind die flüchtigen Wasserstoffverbindungen der vierten Gruppe des Systems der Elemente (Methan, Siliciumwasserstoff) als neutral, die der fünften Gruppe (Ammoniak, Phosphorwasserstoff) kaum als sauer zu bezeichnen, während sie in wäßriger Lösung sogar schwach basisch sich verhalten, so erweisen sich die der sechsten Gruppe (Schwefelwasserstoff) schon als deutlich, wenn auch schwach sauer und salzbildend mit Alkalien. Die siebente Gruppe enthält nun die negativsten Elemente, die Halogene Fluor, Chlor, Brom, Jod; ihre flüchtigen Wasserstoffverbindungen sind die stärksten Säuren: Flußsäure HF Salzsäure HCl, Brom- und Jodwasserstoff HBr, HJ. In der metallischen Nebengruppe steht nur das Mangan, dessen homologe Elemente noch unbekannt sind, ihr Platz im periodischen System ist noch unbesetzt. Das Mangan kann, wie die Halogene, maximal siebenwertig sein in der Permangansäure $HMnO_4$ und ihren Salzen, die isomorph mit den analog zusammengesetzten Verbindungen der siebenwertigen Halogene sind in den Perhalogensäuren, z. B. Perchlorsäure $HClO_4$ Sonst hat das Mangan nichts mit den Halogenen gemein.

Digitized by Google

60. Die Halogengruppe: Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Der Name Halogen entstammt ihrer Fähigkeit, Salze zu bilden, ohne Sauerstoff zu enthalten, den man vor Entdeckung der Halogene zur Säure- und Salzbildung für erforderlich hielt. Sie sind von strengem erstickenden Geruch, der dem Brom seinen Namen gab, sind giftig und von charakteristischer, mit steigendem Atomgewicht vertiefter Farbe, welcher das Chlor und Jod ihren Namen verdanken. Das Fluorgas (Moissan 1886) ist hellgelb, Chlorgas (Scheele) gelbgrün, das flüssige Brom (Balard 1826) ist braunrot, das feste Jod (Courtois-Gay-Lussac) metallischgrau, in Dampfform aber ist es veilchenblau. Sie sind stark reaktiv und giftig durch ihre oxydierende wasserstoffentziehende Wirkung, als Gegenmittel gilt Alkohol. Das Fluor zersetzt Wasser sogar so wuchtig, daß der entstehende Sauerstoff des Wassers zugleich in Ozon sich umwandelt, und es reagiert selbst unweit vom absoluten Nullpunkt, bei -253^0, also als fester Körper, mit Wasserstoff noch unter Explosion, indem es Flußsäure bildet, HF. Eine Verbindung mit Sauerstoff ist vom Fluor nicht bekannt, dem einzigen Element außer der Gruppe der inaktiven Gase.

Wertigkeit. Die Wertigkeit der Halogene in ihren charakterischen Verbindungen mit Wasserstoff, den Halogenwasserstoffsäuren, ist eins, mit Sauerstoff vereinigen sie sich aber zu Verbindungen bis zur Siebenwertigkeit hinauf, die mit Wasser Säuren und mit Basen charakteristische Salze geben. ClOH ist die unterchlorige Säure, deren Calciumverbindung $Ca(OCl)_2$ auch im Chlorkalk $CaOCl_2$ wirksam ist, und deren Natriumsalz in Lösung NaOCl — Eau de Javelle — ebenfalls wie Chlorkalk als Bleichmittel benutzt wird. Die chlorige Säure ClO_2H ist unbeständig und ohne Bedeutung. Technisch um so wichtiger sind die Salze der Chlorsäure $HClO_3$, die Chlorate, z. B. Kaliumchlorat $KClO_3$, neuerdings auch die der Perchlorsäure $HClO_4$, die Perchlorate, wie $KClO_4$, die ebenso wie die Chlorate als Oxydationsmittel, besonders zu Sprengstoffen (Cheddite) und Feuerwerk Verwendung finden. Als Salze ihrer Wasserstoffverbindung, als Fluoride, Chloride, Bromide, finden sich die Halogene in der Natur, das Jod dagegen als Jodat $NaJO_3$ im Chilesalpeter, in dessen Mutterlaugen sich dieses sehr lösliche Salz beim Auskristallisieren des Natriumnitrats anreichert.

Fluor. Fluor findet sich wesentlich als Calciumsalz CaF_2, der Flußspat, und als Kryolith, ein Aluminiumnatriumfluorid $AlF_3 \cdot 3NaF$, in der Natur. Das Fluorcalcium ist auch ein geringer Bestandteil des Zahnschmelzes und der Knochen. Es findet Verwendung zur Darstellung von Flußsäure HF:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Digitized by Google

Die Flußsäure dient als Ätzmittel für Glas, dessen Silikatgemenge bei ihrer Einwirkung durch Verflüchtigung von gasförmigem Siliciumfluorid und durch Bildung von wasserlöslichem Natriumfluorid angegriffen wird: Glasätzung.

$$Na_2SiO_3 + 6HF = SiF_4 + 2NaF + 3H_2O.$$

In gasförmigem Fluorwasserstoff ist die Glasätzung daher matt, in saurer wäßriger Lösung aber infolge der Entfernung des löslichen Zersetzungsprodukts durchsichtig.

Flußspat CaF_2 dient als Zusatz zu hochschmelzenden Substanzen, wie den Silikaten, zwecks Erniedrigung ihres Schmelzpunktes, also als Flußmittel zur Schlackenbildung bei der Metallgewinnung, um das schwere Metall durch die flüssige Deckschicht vor Oxydation zu schützen. So entstand der Name Flußspat für dieses Mineral, der für die freie Säure und das Element fortgebildet wurde. Als weißes Trübungsmittel für Email wird zum Ersatz des zumeist gebrauchten Zinnoxyds in kleineren Mengen Zirkonerde, Kryolith und Flußspat benutzt. Das Element Fluor entsteht durch Elektrolyse von verflüssigtem Flußsäuregas in Gefäßen aus Platin, Flußspat oder Kupfer, den einzigen angriffsfesten Materialien. Es ist das reaktionsfähigste Element.

Auch Chlor kann nicht frei in der Natur vorkommen. Als Chlornatrium NaCl oder Steinsalz und gelöst im Meerwasser hat es die weiteste Verbreitung, und als Chlorkalium KCl und Chlormagnesium $MgCl_2$ wesentlichsten Anteil an den Abraumsalzen der Staßfurter und analoger Salzlager. Aus dem Kochsalz wird es elektrolytisch neben Natronlauge und Wasserstoff gewonnen: Chlor.

$$Na{\cdot}Cl' + H{\cdot}OH' + \oplus + \bigcirc = Na{\cdot}OH' + Cl + H;$$

ferner durch katalytische Beschleunigung der sonst sehr langsamen Oxydation von Salzsäure HCl durch Luft mittels Kupferchlorürs (Deacon-Verfahren), wobei das Kupferchlorür Cu_2Cl_2 in zwei schneller verlaufenden Vorgängen abwechselnd den Sauerstoff aufnimmt, das Oxychlorid Cu_2Cl_2O damit bildet, und ihn an Salzsäure wieder abgibt unter Rückbildung des Katalysators und Entstehung von Wasser und Chlor:

$$Cu_2Cl_2O + 2HCl = H_2O + Cl_2 + Cu_2Cl_2.$$

Dieses so gewonnene Chlor enthält noch 90 Proz. Stickstoff aus der Luft, kann daher nicht verflüssigt und transportiert werden, sondern wird dazu in Chlorkalk $CaOCl_2$ verwandelt beim Hindurchleiten durch gelöschten Kalk: Chlorkalk.

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = H_2O + ClO \cdot Ca \cdot Cl.$$

Chlorkalk ist das gemeinsame Calciumsalz der Salzsäure ClH und der Unterchlorigsäure ClOH und gibt als Salz dieser letzteren Säure leicht seinen Sauerstoff zum Bleichen und Oxydieren (Desinfizieren) ab.

Digitized by Google

Auch der gebundene Sauerstoff höherer Oxyde, wie der Übermangansäure $HMnO_4$, der Chlorsäure $HClO_3$, des Braunsteins MnO_2, oxydiert Salzsäure zu Chlor, die frühere Methode zu seiner technischen Darstellung (Scheele):

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Wie mit Fluor, so vereinigen sich alle Elemente außer Sauerstoff, Stickstoff und den Edelgasen auch direkt mit Chlor, sehr oft unter starker Wärmeentwicklung, die zur Feuererscheinung führt, Wasserstoff sogar unter Explosion (Chlorknallgas). Diese letzte Reaktion verläuft allerdings an sich sehr langsam und bedarf der Beschleunigung durch Katalysatoren, durch Temperatursteigerung oder Bestrahlung. durch Licht, insbesondere violettes oder ultraviolettes. Chlor ist ein starkes Oxydations- und daher Desinfektionsmittel und Desodorans. Es bleicht Pflanzenfarben bei Gegenwart von Wasser durch Zwischenbildung von Unterchlorigsäure, die sich leicht unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, ein Prozeß, der ebenfalls durch Licht beschleunigt wird:

$$Cl_2 + H_2O = ClOH + ClH;\ ClOH = O + ClH.$$

Chlor wirkt indessen nicht nur oxydierend auf Farbstoffe, es substituiert auch langsam den Wasserstoff der organischen Faser und wirkt dadurch zerstörend auf die Faserstoffe, so daß nach Erfüllung seiner Aufgabe als Bleichmittel ein Überschuß durch Natriumthiosulfat (Antichlor) $Na_2S_2O_3$ in unschädliches Kochsalz übergeführt werden muß:

$$Na_2S_2O_3 + 8Cl + 5H_2O = 2NaCl + 2H_2SO_4 + 6HCl.$$

Schon unter 6,6 Atm. Druck verflüssigt sich Chlor bei 20° und wird in sehr trockenem Zustande, weil es dann wenig reaktionsfähig ist, als Flüssigkeit in Stahlzylindern transportfähig. Wie das Fluor das Chlor aus den Chloriden frei macht, so dieses aus den Bromiden das Brom und aus Jodiden das Jod.

Brom. Nach dieser Methode wird das Brom technisch aus dem Magnesiumbromid der Mutterlaugen von den Abraumsalzen durch Chlor ausgetrieben, verflüchtigt und als braunrote erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 63° gewonnen:

$$MgBr_2 + 2Cl = MgCl_2 + 2Br.$$

Brom substituiert den Wasserstoff in organischen Substanzen, wie das Chlor, und dient daher in der Farbstoffchemie zur Erzeugung wertvoller Farben, z. B. des Eosins aus dem Fluorescein:

$$C_{20}H_{12}O_5 \text{ (Fluorescein)} + 8Br = 4HBr + C_{20}H_8Br_4O_5 \text{ (Eosin)}.$$

Die Salze des Bromwasserstoffs, neben Bromnatrium NaBr und Ammoniumbromid NH_4Br insbesondere das Bromkalium KBr, dienen zur Herabsetzung der Herztätigkeit zwecks Beruhigung bei nervöser

Digitized by Google

Schlaflosigkeit, und ferner noch zur Herstellung von Bromsilber für die photographischen Platten.

Jod. Das Jod findet sich als Pflanzeneiweiß-Verbindung im Seetang und manchen Schwämmen bis zu 14 Proz. derselben angereichert, in der tierischen Schilddrüse zu etwa 0,03 Proz. als Thyrojodin, einer ebenfalls organischen Verbindung. Seine Gewinnung aus der Mutterlauge der Kristallisation von Chilesalpeter $NaNO_3$, der etwa 0,05 Proz. als jodsaures Natrium $NaJO_3$ enthält, erfolgt durch Reduktion des Jodats zu Jod mit Schwefligsäure:

$$2NaJO_3 + 5H_2SO_3 = Na_2SO_4 + 4H_2SO_4 + H_2O + 2J.$$

Zur Reinigung wird dann das ausgefällte Jod sublimiert; die schon bei Zimmertemperatur mit veilchenblauem Dampfe flüchtigen blättrigen Kristalle schmelzen erst bei 116°. Der Dampf vergrößert bei Temperaturen oberhalb 800° sein Volumen, abgesehen von seiner Ausdehnung durch die Wärme, bis zur Verdoppelung gegen 1700°: es spaltet sich also dabei, molekulartheoretisch gesprochen, das zuvor zweiatomige Jodmolekül in zwei einatomige Moleküle (V. Meyer).

Die Lösung der metallischen Blättchen in Alkohol — Jodtinktur — dient zu Heilzwecken, da es durch Anregung starken Stoffwechsels die Beseitigung von Geschwülsten begünstigt. In gleicher Weise wirken Jodkalium KJ und andere Jodide, auch organische Verbindungen, wie Jodothyrin und Thyrojodin, so daß die therapeutische Einführung dieser Jodpräparate u. a. gegen Kropfbildung verwendet wird, die sich durch Jodarmut in der geschwollenen Schilddrüse kennzeichnet. Als Jodoform CHJ_3, von analoger chemischer Zusammensetzung wie Chloroform $CHCl_3$ und Bromoform $CHBr_3$, dient Jod in der antiseptischen Wundbehandlung. In der Farbstoffchemie spielt Jod dieselbe Rolle wie Brom, es wirkt nämlich farbändernd durch Substitution. Mit Stärke bildet Jod eine charakteristische schön blaue Adsorptionsverbindung, die Jodstärke. In Schwefelkohlenstoff löst Jod sich mit violetter, in Wasser und Alkohol mit braunroter Farbe auf, welche Verschiedenheit durch seine geänderte Molekulargröße in den verschiedenen Lösungsmitteln bedingt ist. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, in Jodkalium KJ dagegen stark infolge Komplexbildung zu Kaliumtrijodid $K \cdot J_3'$.

Salzsäure. Die Wasserstoffverbindungen der Halogene sind einander sehr ähnlich; es sind farblose leicht wasserlösliche Gase von stechendem Geruch, Säuren, deren wichtigste die Salzsäure HCl ist. Sie rauchen an wasserhaltiger Luft durch Bildung von Nebeln, die, wie immer, auch hier aus kondensierten Tröpfchen der wäßrigen Lösung niederen Dampfdrucks bestehen. Als Nebenprodukt der „Sulfat"-gewinnung entsteht Salzsäure aus Steinsalz und Schwefelsäure, die als

Digitized by Google

beständigere Säure das flüchtige Gas austreibt, trotzdem es in Lösung als stärkste Säure gilt:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Im Magensaft des Menschen ist Salzsäure zu etwa $^1/_4$ Proz. vorhanden, in dem des Hundes in größerem Betrage, und veranlaßt bei krankhafter Vermehrung durch Verdauungsstörung das „Magenbrennen". Die Lösung der Säure ist schwerer als Wasser, ihr Gehalt an Salzsäure steigt mit der Dichte und ist dadurch zu bestimmen. Sie löst wie alle stärkeren Säuren unter Wasserstoffentwicklung die unedlen Metalle auf, sofern sie nicht unlösliche Chloride bilden und dadurch die weitere Einwirkung hindern; Salzsäure löst aber nicht die edlen Metalle Platin, Gold, Quecksilber, Silber, Kupfer, und auch nicht das Blei. Salzsäure bildet mit Metalloxyden wie alle Säuren Salze und dient daher zum Reinigen von Metallflächen als „Lötwasser". Bei höherer Temperatur oder in größerer Konzentration wird Salzsäure von Sauerstoff oder höheren Oxyden zu Chlor oxydiert, von Salpetersäure in gleicher Weise:

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + 2H_2O + 2Cl.$$

In solchem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure (1:3), das Nitrosylchlorid NOCl enthält, und von den Alchimisten **Königswasser** genannt wurde, wird Gold, der König der Metalle, gelöst, ebenso auch Platin. Noch leichter zu oxydieren ist **Bromwasserstoff** HBr, am leichtesten **Jodwasserstoff** HJ, dagegen, wie nach dem periodischen System dann auch zu erwarten, **Fluorwasserstoff** HF gar nicht.

Chlorat und Perchlorat. Analoge Regelmäßigkeiten in der Dichte, Farbe, und anderen Eigenschaften wie die Halogene selbst und ihre Wasserstoffverbindungen zeigen auch ihre andern Verbindungen, die sämtlich analoge chemische Zusammensetzung haben. Die Salze der **Chlorsäure** $HClO_3$ und **Perchlorsäure** $HClO_4$ entstehen anodisch elektrolytisch aus den Chloriden, das **Kaliumperchlorat** $KClO_4$ ist schwer löslich. Sie dienen zur Darstellung von Sprengstoffen, indem sie als Sauerstoffträger mit leicht oxydierbaren Substanzen, den Kohlenstoffträgern, kombiniert werden. Die Chlorat- und Perchloratsprengstoffe enthalten daneben organische Nitroverbindungen und Rizinusöl zur „Phlegmatisierung" des gegen Schlag sonst sehr empfindlichen Chlorats. Für Zündholzmasse benutzt man ein Gemenge von Chlorat mit Grauspießglanz Sb_2S_3, für Feuerwerk Gemische mit Schwefel (gefährlich!) oder Schellack und flammenfärbenden Salzen des Strontiums (rot), Baryums (grün) und Kupfers (brillantgrün).

Halogenstickstoff. **Chlorstickstoff und Jodstickstoff** sind zwei Halogenabkömmlinge des Ammoniaks NH_3, dessen Wasserstoff in ihnen durch Chlor bzw. Jod ersetzt ist. Chlorstickstoff NCl_3 ist ein dunkelgelbes Öl, das

Digitized by Google

als stark endotherme Substanz äußerst heftig explosiv ist, und schon durch direktes Sonnenlicht, sicher aber durch chlorierbare organische Stoffe, z. B. Terpentinöl, explodiert. Sein Entdecker Dulong (1812) verlor bei den betreffenden Versuchen ein Auge und erlitt schwere Handverletzungen. Chlorstickstoff ist darstellbar durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Ammoniak oder Chlorammonium:

$$4NH_3 + 6Cl = 3NH_4Cl + NCl_3.$$

Analog bildet sich Jodstickstoff aus Jodlösung und Ammoniak, wobei aber nur bis zur Hälfte der Ammoniakwasserstoff durch Jod vertretbar ist zu $NH_3 \cdot NJ_3$, einem schwarzvioletten kristallisierten Pulver, das nur feucht nicht gefährlich ist, in trockenem Zustand aber durch die leisesten Erschütterungen schon heftig explodiert. Die Bildung solcher explosiven Verbindungen aus den Elementen ist natürlich bei Normalbedingungen der Temperatur und des Drucks nicht möglich. Nur in gekoppelter Reaktion entstehen sie, also hier dank der gleichzeitigen Bildung von Halogenwasserstoff, die unter lebhafter Energieentwicklung verläuft und den notwendigen Energieaufwand bestreitet zur Bildung der endoenergetischen Stoffe.

Säurehaloide.

Wie sich hier Verbindungen zwischen Metalloiden verschiedener Gruppen bilden, so zeigen die Halogene sogar Neigung, sich untereinander zu vereinigen, z. B. zu einem Jodtrichlorid JCl_3 Diese Verbindungen der Metalloide haben aber nicht die Eigenschaft der meisten Salze, sich in Wasser unter Ionisation zu lösen, sie werden vielmehr von Wasser zersetzt unter Bildung der betreffenden Säuren und Halogenwasserstoffe und heißen daher Säurehaloide. Sie entstehen zumeist aus den Elementen direkt, und manche haben technische Bedeutung zur Darstellung von anderen Säurehaloiden anorganischer und besonders organischer Säuren (74), so das feste Phosphorpentachlorid PCl_5 und das flüssige Trichlorid PCl_3, die mit Wasser sich neben Salzsäure zu Phosphorsäure bzw. Phosphorigsäure umsetzen:

Chlorphosphor.

$$PCl_5 + 4H_2O = PO_4H_3 + 5HCl;\ PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl.$$

Chlorschwefel.

Schwefeltetrachlorid SCl_4 gibt in analoger Umsetzung Schwefligsäure SO_3H_2, ebenso unter Schwefelabscheidung das rote Schwefeldichlorid SCl_2 und der gelbe flüssige Monochlorschwefel S_2Cl_2:

$$2SCl_2 + 3H_2O = SO_3H_2 + S + 4HCl.$$

Schwefeldichlorid bildet sich aus den Komponenten bei Gegenwart von Eisen und anderen Katalysatoren, es dient als Chlorüberträger und zersetzt sich beim Erhitzen zu Monochlorschwefel S_2Cl_2. Dieser wird zum Vulkanisieren des Kautschuks benutzt, also zur Einverleibung von Schwefel in denselben (teils als Lösung, teils chemisch gebunden), durch die der Kautschuk seine wertvolle Eigenschaft hoher Elastizität und Festigkeit und größeren Widerstands gegen Erwärmung erst erhält.

Digitized by Google

Die ebenfalls flüssigen Stoffe Sulfurylchlorid SO_2Cl_2, die Chlorsulfonsäure $Cl \cdot SO_2 \cdot OH$ und das Nitrosylchlorid NOCl sind die Säurechloride bzw. das Halbchlorid der Schwefelsäure und Salpetrigsäure. Siliciumchlorid $SiCl_4$ und Zinnchlorid $SnCl_4$ leiten sich von der Kieselsäure $Si(OH)_4$ bzw. der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ ab.

61. Das Mangan.

Valenz. Das Mangan ist sehr wechselwertig, außer mit der erwähnten Höchstwertigkeit sieben kann es in wichtigen charakteristischen Verbindungen sechs-, vier-, drei- und zweiwertig auftreten und zeigt daher je nach der Wertigkeit mehrfache Ähnlichkeit und Isomorphie mit den jeweils analog zusammengesetzten Verbindungen von Elementen der verschiedensten Gruppen. Während mit Permanganaten, wie $KMnO_4$, die zugehörigen Perchlorate, wie $KClO_4$, isomorph sind, beispielsweise aus ihren gemischten Lösungen mit der violetten Farbe des Permanganations kristallisieren, also als Mischkristalle, sind mit den grünen Manganaten, wie K_2MnO_4, des sechswertigen Metalls die Sulfate K_2SO_4 und Chromate K_2CrO_4 isomorph, also Elemente der 6. Gruppe, und kristallisieren daher als grüne Mischkristalle aus den gemischten Lösungen. Ähnlich dem Bleidioxyd PbO_2 der vierten Gruppe ist das Mangandioxyd MnO_2. Es bildet als der natürliche schwarze Braunstein das Hauptvorkommen des Elements, färbt eisenhaltiges Glas und Emaille braun und hat daher seinen Namen. Ist in den beiden höchstwertigen Verbindungen des Mangans, den Permanganaten und Manganaten das Metalloxyd säurebildend, so ist es hier fast indifferent, d. h. die Salze des Mangandioxyds mit Basen sind unlöslich oder wenig beständig. Aber auch das Salz der Salzsäure, das grünbraune Tetrachlorid $MnCl_4$, ist, wie das Bleitetrachlorid $PbCl_4$, unbeständig und geht unter Chlorentwicklung leicht in das zweiwertige Salz Manganchlorür $MnCl_2$ über. Selbst Salze der dreiwertigen Metallbase sind in Lösung noch nicht sehr beständig, wie das violettrote Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$, das aber beständige Komplexe, z. B. Alaune $KMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ bildet, die seine Ähnlichkeit mit den dreiwertigen Elementen Aluminium, Chrom und Eisen dartun. Das Oxyd selbst (Mn_2O_3) ist wasserhaltig beständig als natürlicher Braunit. Er ist ähnlich dem Hausmannit (Mn_3O_4), der aber als Manganosalz des vierwertigen Mangandioxyds MnO_2, also als Manganomanganit $MnO_4 \vdots Mn_2$ aufzufassen ist, anders als der Spinell $Al_2O_3 \cdot MgO$ oder der damit isomorphe Magneteisenstein Fe_3O_4, der das Ferrosalz des Ferrioxyds $Fe_2O_3 \cdot FeO$ ist (s. S. 49).

Das Metall. Das Manganmetall entsteht durch Reduktion der Oxyde mit Aluminium oder Magnesium. Es dient als Zusatz zum weißen Roheisen zwecks Darstellung von Stahl nach dem Bessemerprozeß durch Ent-

Digitized by Google

kohlung des Eisens mit Luft, weil bei der Oxydation des Mangans seine hohe Verbrennungswärme zur Erhaltung der für den Prozeß notwendigen hohen Temperatur beiträgt. Auch für Legierungen, z. B. Manganin, ein Widerstandsmaterial, wird Mangan verwendet. Es bildet im periodischen System den Übergang vom Chrommetall zur Gruppe des Eisens, dem es auch im Aussehen (mit rötlichem Ton), im Schmelzpunkt, ca. 1400°, und im chemischen Verhalten sehr ähnelt. Es ist unedel, leicht in Säure löslich zu Manganoverbindungen.

Manganoverbindungen

Die gewöhnlichen beständigen Salze des Mangans sind die des zweiwertigen schwachrosafarbigen Manganoions, die sehr ähnlich im Verhalten den Magnesium- und den Ferroverbindungen sind. So ist das unlösliche Mangankarbonat $MnCO_3$, der natürliche Manganspat, isomorph mit ihren Karbonaten, und ebenso sind das Chlorid $MnCl_2$, das Sulfat $MnSO_4$ und ihre Alkalidoppelsalze isomorph mit den entsprechenden Verbindungen des Eisens und Magnesiums. Manganoverbindungen oxydieren sich in Alkali rasch zu dunklem Sesquioxyd Mn_2O_3 oder Dioxyd MnO_2. Infolge leichten Valenzwechsels übertragen Manganosalze als Katalysatoren den Sauerstoff schnell, z. B. den vom Kaliumpermanganat auf Reduktionsmittel. Man bezeichnet auch diese katalytische Einleitung einer Reaktion als Induktionswirkung (S. 58), weil bei dieser Reaktion aus Permanganat und Säure das katalysierende Manganosalz selbst entsteht (Autokatalyse), die Beschleunigung durch den Zusatz daher nur zu Anfang notwendig ist.

Braunstein.

Oxydierend wirkt das Oxyd vierwertigen Mangans MnO_2, der natürliche Braunstein, der als technisches Oxydationsmittel dient, und als solches z. B. auch im Leclanché-Element zur Depolarisation des positiven Pols verwendet wird, an dem sich der Wasserstoff entwickelt, während der negative Pol, das Reduktionsmittel, durch Zink gebildet wird, und Salmiak NH_4Cl der Elektrolyt ist. Bei Zimmertemperatur wirkt der Braunstein nur sehr langsam oxydierend auf den entwickelten Wasserstoff, so daß das Element nur intermittierend, z. B. als Klingelelement, zu gebrauchen ist. Bei Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhitzen wird aus Braunstein lebhaft Sauerstoff entwickelt und Mn_3O_4 gebildet.

Manganat und Permanganat.

Grünes Manganat K_2MnO_4 entsteht beim Schmelzen von Manganverbindungen mit alkalischen Oxydationsmitteln oder mit Alkali und Sauerstoff:

$$MnO_2 + 2KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O.$$

Die freie Säure H_2MnO_4 zerfällt freiwillig in die zwei Seitenstufen Mangandioxyd MnO_2 und rote Permangansäure $HMnO_4$, welche Reaktion durch Säure beschleunigt wird, so daß auch durch die Kohlen-

Digitized by Google

säure der Luft der Farbenumschlag von grün nach rot eintritt, der dem Manganat den alchimistischen Namen „mineralisches Chamäleon“ gab:

$$3MnO_4'' + 4H^{\cdot} = 2H_2O + 2MnO_4' + MnO_2.$$

Technisch erfolgt die Darstellung des schwerlöslichen Kaliumpermanganats $KMnO_4$ durch elektrolytisch-anodische Oxydation der konz. Lösung der Manganatschmelze, wobei die metallisch glänzenden Kristalle des Permanganats ausfallen, die zur starken Oxydation in der organisch-chemischen Präparatenindustrie viel Verwendung finden:

$$2K_2MnO_4 + H_2O + O = 2KOH + 2KMnO_4.$$

Bei den Oxydationen mit Permanganat bildet sich in saurer Lösung die lösliche Manganoverbindung unter Entbindung von fünf Sauerstoffvalenzen; in alkalischer Lösung entsteht, unter Betätigung von nur drei Valenzen für ein Molekül Permanganat, das unlösliche braune Mangandioxyd, das die Verwendung des Permanganats auch als braune Holzbeize bedingt. Es verläuft daher die Oxydation nach der schematischen Gleichung

in saurer Lösung: $2MnO_4K = 2MnO + K_2O + 5O$,

in alkalischer Lösung: $2MnO_4K = 2MnO_2 + K_2O + 3O$.

Alle Permanganate haben in Lösung die gleiche violette Farbe des Ions MnO_4'. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich daraus das grüne flüchtige Anhydrid der Säure: Mn_2O_7, das sich explosiv zersetzt unter Sauerstoffabgabe und daher sehr stark oxydiert.

Manganoxyde färben in geringer Menge Glasschmelzen violett, so daß sie zur Entfärbung des komplementärfarbigen gelbgrünen Eisenglases dienen.

62. Die achte Gruppe des periodischen Systems.

Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

Zwischen den ersten acht und den letzten sieben Gliedern der drei großen Periodenreihen stehen je drei Elemente, die in den ersten zwei kleinen Perioden keine Homologen haben (s. Tabelle unter **21**). Es sind die Elemente der Eisenreihe Eisen, Kobalt und Nickel und die beiden dreiteiligen Reihen der leichten und schweren Platinmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium vom spez. Gewicht um 12, sowie das Osmium, Iridium und Platin mit der Dichte um 22. Sie bilden den Übergang von den Chrommetallen über Mangan zu der Untergruppe des Kupfers der ersten Hauptgruppe des periodischen Systems. An das Eisen und die edleren Metalle Kobalt und Nickel schließt sich das noch edlere Kupfer, an das Palladium analog das Silber, an das Platin das edelste Metall, das Gold, an. Und weil diese drei Reihenelemente hier jeweils viel weniger voneinander verschieden

Digitized by Google

sind als die links davon stehenden positiveren oder die rechts befindlichen negativeren, so bilden sie zusammen eine einzige, die achte Gruppe. Die Berechtigung zu dieser Zahl sieht man in der Höchstvalenz acht des Osmiums und Rutheniums in ihren sehr leicht flüchtigen kristallisierten Tetraoxyden OsO_4 und RuO_4.

63. Die Platingruppe: Ruthenium, Rhodium Palladium; Osmium, Iridium und Platin.

Die Wertigkeit.

Das eben erwähnte Osmiumtetroxyd oxydiert Fette und Gewebe stark und wird dabei zu schwarzem Metall reduziert, so daß seine Dämpfe bei Einwirkung auf das Auge Erblinden herbeiführen und auch sonst stark giftig wirken. In der tierischen experimentellen Histologie dient das Oxyd zum Härten der Gewebe. Seine Bezeichnung als Überosmiumsäure ist unrichtig, weil das Oxyd keinen Wasserstoff enthält, und auch keine entsprechenden Salze existieren. Wohl aber gibt es vom Ruthenium und Osmium Salze der sechswertigen Metallsäure, wie sie auch vom Platin und Iridium und auch vom Eisen bekannt sind. Das Platinat Na_2PtO_4, das Iridat K_2IrO_4 und Ferrat K_2FeO_4 wird elektrolytisch anodisch in alkalischen wässrigen Elektrolyten gewonnen, das rote eisensaure Salz K_2FeO_4, das isomorph mit dem Sulfat ist, auch durch Schmelzen von Eisen mit Salpeter KNO_3. Die wäßrigen Lösungen sind als Salze schwacher Säuren hydrolytisch gespalten und zerfallen freiwillig unter Sauerstoffentwicklung. Vierwertig sind alle Platinmetalle, vielleicht auch das Eisen im Chlorid, dem in Lösung und als Dampf bei 400° die Doppelformel zukommt $Cl_3 : Fe \cdot Fe : Cl_3$. Vom Platin ist die vierwertige Metallstufe die wichtigste. Ihr Chlorid $PtCl_4$ zersetzt sich beim Erhitzen mit bestimmtem für jede Temperatur konstanten Chlordruck zum Trichlorid $PtCl_3$, das bei höheren Temperaturen weiter zerfällt mit analogem Gleichgewicht zwischen Chlor, Platintrichlorid $PtCl_3$ und Platindichlorid $PtCl_2$, welches dann ähnlich weiter dissoziiert zunächst noch zu Platinmonochlorid PtCl, dann aber bei etwa 600° zu Metall und Chlor. Auch vom Iridium hat man die vier Chlorierungsstufen gewonnen, deren letzte das Monochlorid IrCl bei etwa 800° zu Metall dissoziiert, und die, wie alle niedrigen Haloide von Edelmetallen, unlöslich sind. Die Kontinuierlichkeit in der Änderung der Valenzbetätigung der Elemente ist hier sehr deutlich, sie bildet die Regel, das zuweilen in der Wertigkeit der Elemente beobachtete „Springen“ der Valenz unter Auslassung der Zwischenstufe ist die Ausnahme. Sie hat ihren Grund in der gleichen oder geringeren Beständigkeit der Mittelstufe im Vergleich zu derjenigen der Seitenstufen.

Digitized by Google

Nomenklaturschema. Zum Zwecke einer einheitlichen allgemeinen Nomenklatur ist vorgeschlagen (Werner), die einwertigen, zweiwertigen Verbindungen usw. durch entsprechende Buchstaben-Annexe an den Element-Wortstamm zu bezeichnen, also z. B.: IrCl als Iridachlorid; $IrCl_2$ als Iridochlorid; $IrCl_3$ als Iridichlorid; $IrCl_4$ Iridechlorid; die Fünf-, Sechs-, Sieben- und Achtwertigkeit aber durch die analogen Endungen an, on, in und en auszudrücken.

Vorkommen und Verwendung. Platin findet sich spurenweise in silberhaltigem Blei, mit den übrigen Platinmetallen zusammen im Platinerz, das hauptsächlich im Ural vorkommt, und zwar nur an sekundärer Stätte. Es wird ausgewaschen aus den Geschieben und Geröllen und durch Legierung mit Blei oder Zink von unedlen Oxyden und Verunreinigungen befreit. Platin sieht dunkler aus als Silber, von dem es seinen spanischen Namen trägt (Ulloa — Scheffer). Verwendung findet Platin wegen seiner hohen Schmelztemperatur 1725°, verknüpft mit seiner geringen chemischen Angreifbarkeit. Iridium schmilzt erst bei 2348°, es ist aber viel seltener und außerdem spröder als Platin und hart, ebenso Osmium, dessen Schmelzpunkt bei 2500° liegt. Iridium dient daher als Zusatz bis zu 20 Proz. für harte Platinlegierungen. Palladium (Wollaston) schmilzt bei 1541°, es ist unedler als Platin und löst sich leicht in Salpetersäure auf. Das Rhodium benutzt man in ganz kleinen Mengen — es ist das kostbarste der Platinmetalle — in Gestalt organischer Verbindungen als Zusatz zum Glanzgold für Glas und Porzellan. Thermoelement. Mit Platin legiert, zeigt es gegen reines Platin eine so hohe thermoelektrische Kraft, daß die Kombination zweier Drahtschenkel von Platin und Platin-Rhodium als Thermoelement zur bequemen elektrometrischen Messung besonders der hohen Temperaturen dient (Le Chatelier).

Oxydierbarkeit. In feiner Verteilung, als schwarzer Mohr, oxydiert sich reines Platin leicht, das Gemisch von Oxyd und Oxydul, welches dabei entsteht, zersetzt sich aber schon oberhalb 500°, so daß bei höherer Temperatur dies Oxyd sich nicht mehr bildet, gröberes Metall aber, also insbesondere Draht und Blech infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit sich auch unterhalb 500° nicht merklich oxydieren. Iridium ist bei höherer Temperatur leicht oxydierbar; denn erst oberhalb 1000° wird das feste Oxyd unbeständig, Palladiumoxydul PdO zersetzt sich schon bei etwa 800°. Trotzdem verstäuben bei viel höheren Temperaturen noch diese Platinmetalle in Sauerstoff sehr stark, besonders Iridium, nicht aber in sauerstoffreien Gasen, so daß die Erscheinung auf die Bildung eines bei der hohen Temperatur gasförmigen Oxyds zurückzuführen ist.

Platinmetall. Platin wird zu Geräten für chemische Untersuchungen verwandt.

Digitized by Google

es wird von Flußsäure und konz. Salpetersäure z. B. nicht angegriffen, muß indessen vor legierenden Metallen, besonders Blei und Silber, und vor Verbindung mit elementarem Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Arsen geschützt werden. Ferner ist die Bildung von Platinaten durch Oxydation bei Gegenwart von Alkali zu vermeiden, und schließlich die Entwicklung von Chlor, das das Platin langsam unter Chloridbildung angreift. Ein kleiner Teil des Markt-Platins dient auch als Schmuck und zur elektrolytischen Platinierung, z. B. von analytischen Gewichten. Die Verwendung von vergoldeten Platingefäßen zur Konzentration von Schwefelsäure hat aufgehört, die für Anoden bei der technischen Chloralkali-Elektrolyse wird allmählich derjenigen von Magnetitelektroden (Fe_3O_4) weichen. Ersetzbar ist Platin auch durch geeignete Nickellegierungen u. a. bei der Glühlampen-Fabrikation, bei welcher es die Stromzuführung durch das Glas hindurch bewirkt, da es den gleichen Ausdehnungskoeffizienten hat wie Glas. Aber der Hauptverbrauch an Platin ist der als unangreifbarer Stift in der hochschmelzenden Email künstlicher Zähne, für welchen auch als freilich nicht genügender Ersatz das oxydierbare Tantal neuerdings benutzt wird. Besonders aber wird der ebenso bedeutende Konsum an Platin zu nicht oxydierbaren und temperaturbeständigen Kontaktplättchen und -nieten bei den Zündungen der Kraftwagen-Motoren sich kaum vermindern, und so steigt der Preis fortgesetzt, seit 1895 von 700 auf 6700 Mark im Jahre 1913 für das Kilogramm. Zur „Versilberung" in der Porzellanmalerei dient Platin aus den gleichen Gründen der Oxydations- und Temperaturbeständigkeit und erzeugt auch die schönen grauen Töne des Kopenhagener Porzellans.

Katalyse des Platins.

Besonders interessant ist seine katalytische Fähigkeit bei der Autoxydation, die im Kontaktprozeß der Schwefeltrioxyd-Fabrikation sowie für die Gasselbstzünder praktische Bedeutung hat, und schon viel früher im Döbereinerschen Feuerzeug Anwendung fand. Als Ursache der katalytischen Wirkung ist die feine Verteilung des Katalysators anzusehen neben seiner Fähigkeit, Sauerstoff in größerer Konzentration an der Oberfläche in fester Lösung zu binden, sei es als Gas, sei es als ein noch hypothetisches Peroxyd. Die beste katalytische Wirkung hat daher kolloidales Platin, welches in brauner Farbe durch elektrische Verstäubung von Platindrähten unter Wasser oder durch Reduktion des Chlorids bei Gegenwart eines Schutzkolloids darstellbar ist, z. B. mit Gummi, der durch Bildung einer Kolloidverbindung mit Platinmetall die Ausflockung des Metalls hindert. Mit Zinnchlorür als Reduktionsmittel entsteht kolloides Platin in roter Farbe, analog dem Cassiusschen Goldpurpur, welche Reaktion auch als scharfer Nachweis des Platins analytisch verwendet wird.

Digitized by Google

Komplexe Salze.

Infolge des nur schwach basischen oder sauren Verhaltens der amphoteren Metall-Gruppe sind in Lösung fast nur Komplexe der Platinmetalle beständig. Durch Auflösung der natürlichen Platinlegierungen, die zumeist alle sechs Platinmetalle enthalten, in Königswasser geht das Platin als Platinchlorwasserstoff $PtCl_6H_2$, und mit ihm die analogen Komplexe der Hexachlorwasserstoffsäuren des Iridiums und Palladiums in Lösung, während Ruthenium und Osmium als die höchsten Oxyde OsO_4 und RuO_4 sich dabei verflüchtigen lassen, Rhodium aber ungelöst bleibt. Beim Erhitzen der Lösung auf 115° bildet sich infolge Dissoziation aus den vierwertigen Verbindungen der beständige Komplex zweiwertigen Palladiums, H_2PdCl_4, und dreiwertigen Iridiums H_3IrCl_6, während der von vierwertigem Platin H_2PtCl_6 allein unverändert bleibt. Beim Versetzen mit Salmiak NH_4Cl fällt deshalb nunmehr nur vierwertiges Platin als unlösliches Ammoniumsalz aus, als gelber Platinsalmiak $PtCl_6(NH_4)_2$. Beim Glühen dieses Salzes entsteht das Metall, das man der hierbei zusammenhängenden porösen Form wegen Platinschwamm nennt, und in dieser Form auch zu katalytischen Zwecken benutzt.

Die analoge Kaliumverbindung $PtCl_6K_2$ ist ebenfalls unlöslich, die des Natriums dagegen löslich, wodurch die beiden sonst ähnlichen Alkalimetalle analytisch trennbar sind. Die freie rotbraune komplexe Säure vierwertigen Iridiums, H_2IrCl_6, wird beim Erhitzen mit Alkali durch Eigenreduktion (Dissoziation) zu beständigem dreiwertigen Komplex K_3IrCl_6 grün, beim Erwärmen für sich aber durch Hydrolyse zu kolloidem Dioxyd IrO_2 blau, welcher Farbenwechsel dem Metall den Namen gab (Berzelius). Das Oxyd des Iridiums IrO_2 löst sich in schmelzender Emaille und in Glas schwarzfärbend auf und dient technisch diesem Zwecke.

Dissoziation und feste Lösung.

Dieses amorphe Dioxyd zersetzt sich erst bei etwa 1000° unter Sauerstoffentwicklung mit bestimmten Drucken für jede Temperatur, die aber anders als bei den Chloriden von dem Zersetzungsgrade des Oxyds abhängig sind. Sie verhalten sich also wie Dissoziationsdrucke von festen Lösungen des entstandenen Metalls im überschüssigen Oxyd, und auch daraus ist auf die Ähnlichkeit amorpher fester Substanzen mit Flüssigkeiten (S. 122) zu schließen Das gleiche Verhalten zeigen die Oxyde des Platins, Palladiums und auch des Kupfers, und ähnlich

Palladiumwasserstoff.

auch die Wasserstoffverbindung des Palladiums. Sie entsteht am leichtesten, wenn Palladiumblech bei der Elektrolyse sauren Wassers als Kathode benutzt wird. Ihre Wasserstofftension ist ebenfalls abhängig vom Gehalt des Metalls an Wasserstoff, der bis zum tausendfachen Volumen des Metalls sich steigern kann, und nach seinem Verhalten eine feste Lösung von überschüssigem Metall in einer chemischen Verbindung beider Komponenten wahrscheinlich macht. Der metallisch

Digitized by Google

gelöste Wasserstoff (S. 63), besonders im Nickel, Palladium und Platin, vermag mit viel größerer Geschwindigkeit zu reduzieren als gewöhnlicher, und dies wird in der organisch-chemischen Technik benutzt, z. B. zum „Härten" von Ölen, d. h. durch Überführung von ungesättigten (**68, 76**) flüssigen Ölen in den festen Aggregatzustand infolge ihrer Reduktion zu gesättigten Verbindungen, deren freie Valenzen durch den Wasserstoff abgesättigt sind.

Komplexe Cyanüre.

Das komplexe Palladiumchlorür $PdCl_4H_2$ dient in Lösung zum Nachweis von Leuchtgas an undichten Leitungsstellen, indem das Kohlenoxyd des Gases daraus dunkles Metall in feiner Verteilung, sog. Mohr, abscheidet. Die komplexen analogen Metall-Cyanüre des Platins sind ausgezeichnet durch Dichroismus, d. h. Farbenverschiedenheit in verschiedenen Richtungen, und eine hervorragend schöne Fluoreszenz, den Oberflächenschiller, d. i. eine Farbenverschiedenheit im auf- und durchfallenden Licht. Er ist meist blau bis gelb, wie am Kaliumsalz $Pt(CN)_4K_2$, aber auch violett, wie z. B. beim Baryumsalz, purpurfarben bei der Magnesiumverbindung, braungrün am Yttriumsalz. Viele von ihnen, besonders das Baryum-Platincyanür, der sog. Röntgenschirm, übrigens auch das Baryum- und Calciumwolframat, die Sidotblende (ZnS) u. a., haben dazu die Eigentümlichkeit, die unsichtbaren Röntgen- und Radium-γ-Strahlen in sichtbare zu verwandeln, nämlich unter ihrer Bestrahlung wundervoll zu leuchten. Ein bestrahlter Körper hebt sich daher, soweit er strahlungsundurchlässig ist, zwischen Röntgenröhre und einem Schirm, der mit diesen Salzen bestrichen wird, als Schatten auf dem Schirm ab.

Ammoniak-Komplexe.

Komplexverbindungen durch Addition von Ammoniak bildet hervorragend das Platin, ähnlich das Palladium, dann aber auch das Rhodium und Iridium, die sich hierbei, wie auch sonst zueinander, geradeso homolog verhalten, wie Palladium und Platin und wie Osmium und Ruthenium. Ganz besonders sind diese Koordinations-Verbindungen aber am dreiwertigen Kobalt studiert worden. Ob die Metalle zwei-, drei- oder vierwertig sind, sie addieren entweder bis zu vier oder meist bis zu sechs Molekülen (s. S. 49) Ammoniak, die ganz oder zum Teil auch durch andere Moleküle, z. B. Derivate von Ammoniak, oder auch durch Wasser vertreten werden können. Bei Austritt indessen eines oder mehrerer dieser Neutralmoleküle aus dem Komplex werden sie ersetzt durch Ionen, die dadurch der zweiten ionogenen Koordinationssphäre entzogen werden und in die erste nicht ionogene eintreten. So ergeben sich vom vierwertigen Platin mit vier Chloratomen folgende Komplexe mit kontinuierlich abnehmender Leitfähigkeit, d. h. Ionisation: $Pt(NH_3)_6 : Cl_4$; $Pt(NH_3)_5Cl : Cl_3$; $Pt(NH_3)_4Cl_2 : Cl_2$; $Pt(NH_3)_3Cl_3 \cdot Cl$; $Pt(NH_3)_2Cl_4$.

Digitized by Google

Die Leitfähigkeit (und damit die Ionisation) der letzten Verbindung ist fast null, bei weiterem Verlust an Ammoniak unter Chloreintritt in die erste Sphäre muß der Komplex negativer, saurer Natur werden, die Leitfähigkeit wächst daher wieder, bis das gesamte Ammoniak durch Chlor vertreten ist, z. B. in der Hexachlorplatesäure, dem gewöhnlichen Platinchlorid, $PtCl_6''H_2^{\cdot\cdot}$.

64. Die Eisengruppe: Eisen, Kobalt, Nickel.

Vorkommen. Die Elemente der Eisengruppe sind wesentlich zwei- und dreiwertig; Eisen sowohl wie Kobalt bilden auch eine Verbindung beider Stufen, den Spinellen entsprechend, das Kobalttetroxyd Co_3O_4 ($= CoO \cdot Co_2O_3$) und den natürlichen Magneteisenstein Fe_3O_4 ($= FeO \cdot Fe_2O_3$). Nur vom Nickel existiert das Oxyd vierwertigen Metalls NiO_2, ähnlich dem Braunstein MnO_2. Das natürliche Sulfid des Eisens, der Pyrit oder Schwefelkies FeS_2, ist analog zusammengesetzt. Er ist das Hauptmaterial für die Erzeugung von Schwefeldioxyd, das beim Abrösten mit Luft neben Eisenoxyd sich bildet und zur Fabrikation von Schwefelsäure dient. Das Oxyd des Eisens Fe_2O_3 ist der kristallisierte natürliche Eisenglanz und der strahlig-kristallinische Roteisenstein. Als Englischrot und als violettes Eisenrot, durch Kornvergröberung mit schmelzendem Kochsalz aus ersterem erhalten, bildet es wertvolle Deckfarben für Metallanstriche. Auch die roten anorganischen Färbungen der Natur sind hauptsächlich durch Eisenoxyd bedingt, während die grünlichen oft durch das Silikat des Ferrooxyds oder Eisenoxyduls bewirkt werden. Das freie Oxydul FeO geht sehr leicht durch Oxydation in Eisenoxyd Fe_2O_3 über. Aus Eisenoxydhydrat besteht der natürliche Brauneisenstein $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ oder das Raseneisenerz, das die gelben Ockerfärbungen der Tone bewirkt, die als Erdfarben unter dem Namen Ocker, gelbe Erde, Terra di Siena gehen, die braunen, durch Humussubstanzen mit bedingt, unter der Bezeichnung Umbra und Kasselerbraun. Metallisch findet sich Eisen nur meteorisch und, wahrscheinlich ebenfalls meteorischen Ursprungs, in größeren Lagern auf Grönland und in Norwegen. Die Oxyde der drei Metalle sind sämtlich nur schwachbasischer Natur, so daß vom dreiwertigen Nickel kein Salz, nur das schwarze unlösliche Oxydhydrat $Ni(OH)_3$ bekannt ist, vom Kobaltioxyd nur komplexe Salze.

Ferriverbindungen. Die Ferrisalze sind hydrolytisch gespalten, so daß ihre Lösungen durch kolloides Eisenhydroxyd $Fe(OH)_3$ braungelb sind. In stark saurer Lösung dagegen sind die Ferrisalze fast farblos, ebenso wie das Ferriion. Nur undissoziiertes Eisenchlorid $FeCl_3$ ist tiefgelb, Salze von schwächeren Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder Blausäure, sind nicht beständig, oder sie sind unlöslich oder undisso-

Digitized by Google

ziiert; so dient das schlecht leitende blutrote und ätherlösliche Ferrirhodanat $Fe(CNS)_3$ zum scharfen analytischen Nachweis von Ferriverbindungen. Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ ist nur als Komplex mit Alkalisulfat, dem Eisenalaun $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, klar löslich, aber in der Hitze hydrolysiert, daher auch als „Eisenbeize" in der Färberei verwendbar. Ferricyanid existiert nur in komplexen Salzen, wie im Kaliumferricyanid $[Fe(CN)_6]K_3$, dem roten Blutlaugensalz; vom Ferrosalz leitet sich analog das gelbe Blutlaugensalz $[Fe(CN)_6]K_4$ ab. Ein anderes komplexes Ferrisalz ist das der organischen Oxalsäure, das lichtempfindliche Kaliumferrioxalat $[Fe(C_2O_4)_3]K_3$, das im Sonnenlicht sich freiwillig zersetzt und in das reduzierende gelbe Kaliumferrooxalat $[Fe(C_2O_4)_2]K_2$ übergeht. Es wird daher in der photographischen Reproduktionstechnik für den Tonungsprozeß benutzt, indem nach vorangegangener Belichtung an diesen Stellen die Platinsalze des Tonbades reduziert werden.

Ferrosalze.

Von Ferrosalzen ist der Eisenvitriol $FeSO_4$ in der Färberei als Eisenbeize im Gebrauch oder zur Desinfektion, indem das Ferroion als Katalysator bei Sauerstoffübertragungen wirkt infolge leichten Valenzwechsels, genau wie das Manganoion. Die Ferrosalze sind nämlich leicht oxydierbar schon an feuchter Luft, sie sind daher Reduktionsmittel: $2Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2OH'$; da dies unter Bildung von OH-Ion, d. h. von Base vor sich geht, so entstehen ohne freie Säure aus den Ferroverbindungen an der Luft oxydierte, aber basische und daher unlösliche Verbindungen. Andererseits haben Ferriionen oxydierende Wirkung, indem sie in Ferrosalz übergehen, so daß z. B. in saurer jodhaltiger Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Stufen besteht: $Fe^{\cdot\cdot} + J \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J'$. Auf den leichten Übergang von Ferri- in Ferroverbindungen und umgekehrt, also leichte Oxydation und Reduktion, ist möglicherweise die physiologische Wirkung des in dem Blutfarbstoff enthaltenen Eisens zurückzuführen, der den Sauerstoff von den Lungen zu den Geweben transportiert. Auch der grüne Pflanzenfarbstoff Chlorophyll, der ähnliche Zusammensetzung hat, enthält Eisen. Das Ferrokarbonat, der natürliche unlösliche Spateisenstein, wird durch die Kohlensäure des Wassers wie der mit ihm isomorphe Kalkspat als Bikarbonat $Fe(HCO_3)_2$ zu Eisensäuerlingen gelöst, die an der Luft durch Oxydation unter Kohlensäureentwicklung Eisenoxyd Fe_2O_3 fallen lassen:

$$2Fe(HCO_3)_2 + O = Fe_2O_3 + 2CO_2 + H_2O.$$

Die Ferroverbindungen sind isomorph mit den analogen des Calciums, Magnesiums, Mangans, Zinks, aber auch des Kobalts und Nickels.

Nickel- und Kobaltsalze.

Das Nickelion ist grünfarbig, das Kobaltoion rot, so daß ähnlich den anderen Zwillingselementen, den roten Neodym- und den

Digitized by Google

grünen Praseodymsalzen farblose Mischlösungen der komplementärfarbigen beiden Salze erhalten werden können. Nickelsalze sind ziemlich giftig und bewirken Erbrechen, wie andere giftige Metallsalze. Das wasserfreie Kobaltchlorür $CoCl_2$ sieht, wie seine alkoholische, also undissoziierte Lösung, blau aus. Die unsichtbaren rosafarbenen Schriftzüge, die mit einer verdünnten wäßrigen roten Lösung als Tinte auf gleichfarbigem Papier erhalten werden, lassen sich daher beim Anwärmen durch Blaufärbung erkennen: Sympathetische Tinte. Der Nickelkomplex mit Ammoniak $Ni(NH_3)_4SO_4$ hat die analoge Zusammensetzung und übrigens auch die tiefdunkelblaue Farbe des Kupferkomplexes. Die Kobaltikomplexe sind sehr wechselfarbig.

Sulfide. Die Sulfide der Eisengruppe von der Formel $R^{II}S$ sind schwarz. In der Natur findet sich außerdem das Disulfid des Eisens, der messinggelbe Eisenkies FeS_2, der aus Schwefeleisen FeS mit Schwefel bei 70° auch synthetisch entsteht. Kobalt und Nickel finden sich in der Natur als Arsenide, Speiskobalt $CoAs_2$ und Kupfernickel NiAs, letzteres wegen seines kupferartigen Aussehens so genannt; der mittelalterliche Name Nickel hat die gleiche Bedeutung wie Kobold. Die Sulfide FeS, CoS, NiS fallen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht aus, weil ihre Löslichkeit nicht gering genug ist, und nicht überschritten wird infolge der geringen Konzentration der wäßrigen Schwefelwasserstoff-Lösung an Schwefelion S'' bei Gegenwart von Säure. Durch Alkalisulfide aber, wie Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, mit großer Konzentration an S'' ist es fällbar, doch lösen sich die einmal gefällten Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts in verdünnter Säure nicht mehr auf, vielleicht infolge Polymerisation der löslichen Sulfide zu unlöslichem $(NiS)_x$ bzw. $(CoS)_y$.

Hochofenprozeß. Nach dem Rösten der natürlichen Sulfide werden die erhaltenen Oxyde zur Metalldarstellung mit Kohle reduziert, natürliche Silikate, wie der Garnierit, ein Nickelsilikat, gemeinsam mit basischen Zuschlägen, Kalk und Magnesia, zwecks Schlackebildung als Schutz der Metalle vor Oxydation. In diesem wichtigen Hochofenprozeß (s. Abb. 9 u. S. 116) wird zur Eisendarstellung das so gewonnene oder das natürliche Oxyd

Roheisen. als geschmolzenes Gußeisen ausgebracht, das $2\frac{1}{2}$ und bis zu 5 Proz. Kohlenstoff enthält, zumeist als Graphit im grauen Roheisen, durch langsame Ausscheidung gelösten Kohlenstoffs entstanden, oder chemisch gebunden als Eisenkarbid oder Cementit Fe_3C, besonders bei Gegenwart von viel Mangan, im weißen Roheisen. Reines kohlenstofffreies Eisen wird aus reinem Oxyd durch Reduktion mit Aluminium gewonnen, oder auch mit Wasserstoff, wodurch sich bei niedriger Temperatur das Metall in so feiner Verteilung bildet, daß es infolgedessen an der Luft schnell unter Erglühen sich wieder oxydiert: pyrophorisches Eisen.

Digitized by Google

Auch elektrolytisch kathodisch erhält man aus neutraler Ferrosulfatlösung $FeSO_4$ reines metallisches Eisen. Es ist schneller magnetisierbar als kohlenstoffhaltiges und bietet daher für den Bau der Elektromotoren Vorteil. Metallisches Kobalt und Nickel ist ebenfalls magnetisch, wenn auch schwächer als Eisen. Ihr spez. Gewicht, fast 9, ist höher als das des Eisens, 7,84, ihr Schmelzpunkt etwas niedriger, etwa 1500°.

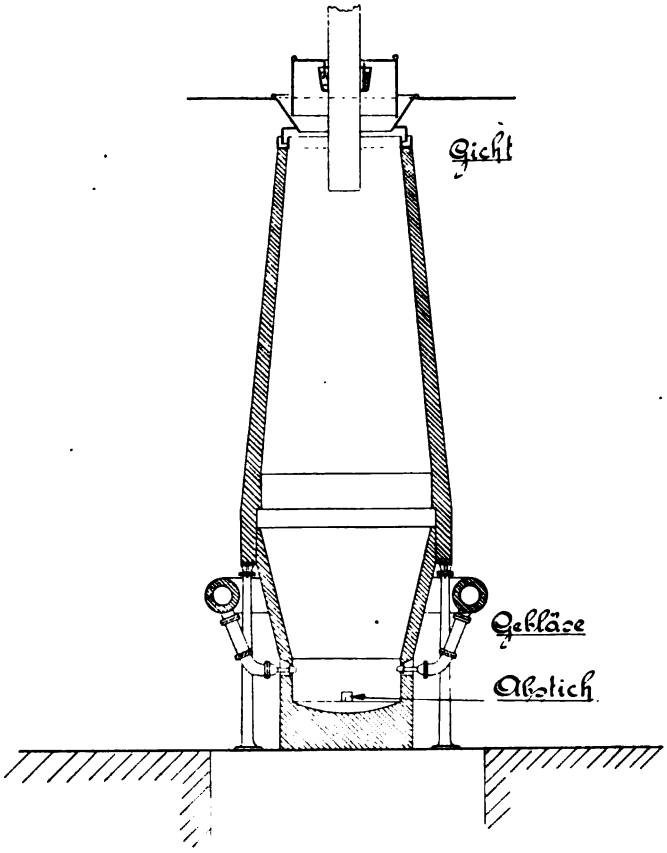


Abb. 9. Hochofen.

Schmiedeeisen.

Eisen schmilzt bei 1600°, erweicht aber schon bei 600° und ist daher zu schweißen und formfähig durch Schmieden, wenn es nicht mehr als 0,5 Proz. Kohlenstoff enthält — Ferrit oder Schmiedeeisen. Bei größerem Gehalt, bis zu 2,3 Proz., sinkt der Schmelzpunkt auf etwa 1400 bis 1200°, und beim Abschrecken der Schmelze erhält man gehärtetes Eisen, den glasharten Stahl, eine kristallisierbare feste Lösung von Ferrit und Cementit in wechselnden Mengen, die als

Stahl.

Digitized by Google

Martensit bezeichnet wird. Beim erneuten Erhitzen, dem „Anlassen", wird die Umwandlung in das bei niedriger Temperatur beständigere System der beiden getrennten Komponenten beschleunigt und dadurch der Härtegrad vermindert. Aus der Dicke der Oxydschicht aber, die durch Anlauffarben dünner Blättchen erkennbar ist, und von der Anlaßzeit abhängt, wird auf den Umwandlungs- und damit auf den Härtegrad geschlossen. Die dünnste Oxydschicht, welche das violette Licht absorbiert, also blaßgelb ist, zeigt die größte Härte an, die geeignet ist für Eisenbearbeitung, die blaue Oberflächenfarbe des Stahls die für Holz passende Härte. Bei langsamer Abkühlung von Eisen mit 0,8 bis 1 Proz. Kohlenstoff entsteht unterhalb 690° in der erweichenden Masse das Eutektikum, das niedrigst schmelzende Gemisch, das aus Cementit und Ferrit besteht, der Perlit, dem infolge seiner gleichmäßigen Mischung große Festigkeit zukommt, ein ungehärteter Stahl.

Das graue Gußeisen ist leichtflüssig oberhalb 1000° und daher gießbar, aber durch die heterogene Graphitabscheidung ohne großen Widerstand gegen Zug und Durchbiegung. Zur gewünschten Entkohlung, zwecks Stahl- und Schmiedeeisenerzeugung, wird weißes manganhaltiges Gußeisen benutzt, indem im birnenförmigen „Konverter" Luft durch die glühende Masse gepreßt wird, eventuell unter Zusatz von anderen Metallen, bis der Flußstahl oder das Flußeisen die gewünschte Zusammensetzung hat: Bessemer-Verfahren.

Ein selbst kleiner Phosphorgehalt macht das Eisen kaltbrüchig, Schwefel macht es warmbrüchig. Zu ihrer Entfernung wird der Konverter mit einem basischen kalkhaltigen Futter ausgekleidet (Thomas-Gilchrist), das den Phosphor nach seiner Oxydation als tertiäres basisches Phosphat aufnimmt, die Thomasschlacke, die gemahlen, aber ohne durch Säure aufgeschlossen zu werden, als Düngemittel für sauren, insbesondere kieselsäurereichen Wiesenboden Verwendung findet. Nach dem Siemens-Martin-Verfahren wird Stahl durch Kombination von kohlenstoffreichem Gußeisen und kohlenstoffarmen Schmiedeeisenabfällen hergestellt, nach einem weiteren Verfahren auch durch Einverleiben von Kohlenstoff in festes Schmiedeeisen während langer Erhitzung — Zement- oder Temperstahl — mit nachfolgendem Durchschmelzen in Tiegeln.

Rostprozeß. Die leichte Oxydierbarkeit des Eisens bedingt sein Rosten, nicht durch Wasser allein, auch nicht in trockener Luft, wohl aber durch kombinierte indirekte Autoxydation:

$$Fe + 2OH \cdot H + O_2 = Fe(OH)_2 + H_2O_2,$$

wobei das primäre Hydroperoxyd das Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxyd Fe_2O_3 schnell weiter oxydiert. Dieser Vorgang wird durch Säure,

Digitized by Google

auch durch die Kohlensäure der Luft, beschleunigt und daher, wie zu erwarten, durch verdünntes Alkali behindert. Durch sehr konzentriertes Alkali aber, welches Eisen bei Luftgegenwart unter Ferratbildung K_2FeO_4 angreift, wird das „Rosten" wieder begünstigt. Ein Überzug mit Zink verhindert wirksam die Oxydation, indem das Zinkkarbonat $ZnCO_3$ auf der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht bildet, die nicht wie der Eisenrost durch wechselnden Wassergehalt des Oxyds bei geänderter Luftfeuchtigkeit die Oberfläche ändert, also keine Risse in derselben entstehen läßt, die der feuchten Luft von neuem Zutritt gewähren. Bei Verletzung der Oberfläche aber wirkt das unedlere Zink, z. B. in Wasser als Elektrolyten, als unedlere, d. h. Lösungselektrode gegen das edlere Eisen, es geht zuerst in Oxyd über. In diesem galvanischen Element des „galvanisierten" Eisens wird also nicht etwa das Rosten des Eisens durch den Überzug noch beschleunigt, wie das der metallische Zinnüberzug im Weißblech bewirkt, der bei Verletzung der Oberfläche als edlere Elektrode des entstehenden galvanischen Elements den Rostprozeß des unedleren Eisens, der Lösungselektrode, geradezu fördert. Der Zinnüberzug gestattet dagegen die Verwendung des Eisens für Kochzwecke, z. B. in Konservenbüchsen mit schwachsaurem Inhalt, dem weder Eisen noch insbesondere Zink widerstehen würde.

Kobalt rostet nicht, auch Nickel nicht, was seine Verwendung als Schmuck und Ziermetall anstatt des billigeren Eisens bedingt, das deshalb auch oft galvanisch mit einer Vernicklung überzogen wird. Als Zusatz zum Schmiedeeisen und Stahl bewirkt Nickel leichtere Verarbeitung und größere Elastizität; mit Chrom zusammen erhöht es die Härte der Panzerplatten beträchtlich. Die schöne Nickelfarbe tritt überdies in Legierungen stark hervor, so daß selbst 75 Proz. Kupfer (in den älteren deutschen Nickelmünzen) sie nicht beeinträchtigen.

Eine gemeinsame Reaktion beider Metalle, des Eisens und Nickels, ist die Bildung der gasförmigen Karbonyle mit Kohlenoxyd. Das Eisenkarbonyl $Fe(CO)_5$ entsteht aus den Komponenten nur sehr langsam als flüchtige Verbindung. Es bildet sich aber in Spuren dauernd im Leuchtgas durch die eisernen Leitungsröhren und schwächt allmählich durch den auf den Glühkörpern des Auerlichts hierdurch gebildeten Eisenoxydüberzug deren Leuchkraft. Karbonyle.

Von der Bildung des gasförmigen Nickelkarbonyls $Ni(CO)_4$, das sich mit genügender Geschwindigkeit schon bei 30° bildet, oberhalb 60° aber wieder in seine Komponenten dissoziiert, hatte man die leichte Ausbeutung von Erzen mit geringen Nickelmengen erhofft. Doch zersetzt sich Kohlenoxyd nach dem Hochofengleichgewicht (S. 116) unterhalb 1000° als die unbeständige Mittelstufe in die Seitenstufen

Digitized by Google

Kohle und Kohlendioxyd: $2CO \rightleftarrows C + CO_2$, wobei für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht herrscht, das unterhalb 500° zur quantitativen Zersetzung des Kohlenoxyds führt, soweit die bei niedriger Temperatur herrschende geringe Geschwindigkeit sich genügend beschleunigen läßt. Nickel ist nun leider ein Katalysator, der dies bewirkt, so daß ein großer Teil des angewandten Kohlenoxyds bei diesem Prozeß ungenutzt sich zersetzt, der Prozeß dadurch technisch unrentabel wird.

Literatur.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie, begründet von Krüß, ist seit 1892 die äußere Zusammenfassung anorganisch-chemischer Forschung, deren Abhandlungen aber sich ebenso sehr zerstreut in anderen Zeitschriften finden.

Große vielbändige Handbücher für anorganische Chemie, wie das von Gmelin-Kraut, in 7. Auflage seit 1907 neu herausgegeben von Friedheim und später von Peters, oder das von Dammer, ergänzt bis zum Jahre 1902, oder das noch unvollendete von Abegg und Auerbach seit 1905, sammeln die Literatur. Umfassende Lehrbücher wie die ältern von Berzelius, in letzter Auflage 1844 erschienen, von Roscoe-Schorlemmer 1885—1901 und Graham-Otto-Michaelis 1885—1889, vermögen nicht mehr das Riesenmaterial einheitlich zu vermitteln. Ein zusammenfassendes Lexikon der anorganischen Verbindungen von Hoffmann ist zurzeit im Erscheinen begriffen und will als Nachschlageregister die Auffindung auch der komplizierten Verbindungen in der Literatur erleichtern.

Kürzere ausgezeichnete Lehrbücher sind: die Grundlinien der anorganischen Chemie von Wilh. Ostwald in dritter Auflage von 1912, das Lehrbuch von A. F. Holleman in zehnter Auflage von 1912, das von E. Erdmann in fünfter Auflage 1910, von A. Smith-Stern in zweiter Auflage von 1912.

Als Referatenblatt für die reichliche periodische Literatur experimenteller Forschung wirkt für die gesamte Chemie das Chemische Zentralblatt mit jährlich vier dicken Bänden.

Digitized by Google

III. Skizzierung der organischen Chemie.

65. Die Kohlenstoffverbindungen.

Geschichtlich begründet ist die gesonderte Behandlung der Verbindungen des Kohlenstoffs durch die frühere Annahme einer besonderen „Lebenskraft" zu ihrer Bildung. Durch Fr. Wöhlers (1828) erste Synthese außerhalb eines Organismus wurde zwar diese Annahme widerlegt: er konnte Harnstoff darstellen durch Erhitzen von cyansaurem Ammonium, das ohne Mitwirkung organisierter Stoffe sich erhalten läßt. Die Trennung aber behielt man wegen der besonderen Eigenart organisch-chemischer Substanzen bei (18 und 19).

Durch Verkettung der vierwertigen Kohlenstoff-Atome miteinander und mit fremden Elementen entstehen die 150000 bekannten Verbindungen des Kohlenstoffs, und diese Verkettung kann ringförmig oder in offenen Reihen vor sich gehen. Jede von beiden Arten kann wieder Verzweigungen erhalten, die wiederum Ringe oder offene Ketten bilden können, und deren Glieder nur aus Kohlenstoff bestehen oder wieder heterogen sind, d. h. noch andere Elemente enthalten.

66. Die Kohlenwasserstoffe.

Sind die freien Valenzen der Kohlenstoffatome dieser Gebilde nur durch Wasserstoff vertreten, so weit sie nicht durch Bindung anderer Kohlenstoffatome „unter sich" abgesättigt sind, so nennt man die Substanzen Kohlenwasserstoffe. Die organischen Verbindungen mit offenen Ketten heißen allgemein Methan-Derivate nach dem einfachsten Vertreter dieser Kohlenwasserstoff-Reihe, dem Methan CH_4, oder auch aliphatische, d. h. Fettkörper, weil die Fette und ihre Abkömmlinge zu ihnen zählen. Die höheren Kohlenwasserstoffe, die Homologen des Methans, entstehen infolge Substitution eines Wasserstoffatoms des Methans durch ein weiteres Kohlenstoffatom u. s. f. Der Methanrest CH_3 —, welcher dadurch Stamm neuer Verbindungen wird, und als Ganzes, als Radikal, häufig in organischen Verbindungen wiederkehrt, heißt Methyl. Zwei dieser

Alkylradikale.

Digitized by Google

Methylgruppen sättigen gegenseitig ihre freie Valenz ab unter Bildung von Äthan H_3C-CH_3. Bei fernerer Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe entstehen die höheren Homologen des Methans, das Propan C_3H_8, Butan C_4H_{10}, Pentan C_5H_{12}, Hexan usw. der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}. Die dem Methyl CH_3 homologen einwertigen Radikale (Alkyle), welche substituierend wirken, heißen demgemäß Äthyl C_2H_5 —, Propyl C_3H_7 —, Butyl C_4H_9 — usw.

Isomerie. Geschieht die Substitution nicht am endständigen C-Atom, so entsteht statt des normalen der sogen. Iso-Kohlenwasserstoff mit verzweigter Kette, der mit jenem normalen isomer, d. h. gleichteilig zusammengesetzt ist, und zwar strukturisomer, z. B. Isobutan oder Trimethyl-Methan $(CH_3)_3 \vdots CH$. Die Substitutionsmöglichkeiten wachsen naturgemäß außerordentlich mit der Zahl der C-Atome, so daß bereits 357 isomere Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{12}H_{26}$ theoretisch möglich sind.

Stereoisomerie. Unter der Annahme, daß die vier Valenzen des C-Atoms nicht nur in der Ebene, sondern auch im Raume sich betätigen können, etwa nach den Ecken eines Tetraeders, können auch Raumisomere oder Stereoisomere entstehen. Sind die Valenzen des C-Atoms durch vier verschiedene Annexe, also asymmetrisch abgesättigt, so zeigt sich bei diesen Stoffen die Erscheinung der Drehung der Schwingungsebene polarisierten Lichts durch das Molekül, die je nach der Stellung der Substituenten im Molekül rechts oder auch links sein kann. Sie bleibt als eine molekulare Eigenschaft bestehen, auch wenn die drehenden Stoffe sich in Lösung befinden. Die Drehung der Lösung ist proportional ihrer Konzentration und dient daher im Polarisations-Apparat zur quantitativen Bestimmung solcher „optisch aktiven" Stoffe, beispielsweise des Zuckers.

Optische Aktivität.

67. Die Methankohlenwasserstoffe.

Erdgas und Erdöl. Die genannten ersten fünf Glieder dieser Klasse sind Gase, die sich meist neben Methan im Erdgas finden, dem gasförmigen Bestandteil des Rohpetroleums oder Erdöls. Das Erdöl ist durch langsame Zersetzung wesentlich tierischer Organismen in der Natur entstanden (Engler) und besteht aus Kohlenwasserstoffen, die als Heiz- und Leuchtmaterial, sowie zur Fettextraktion aus Knochen u. a. und zur Reinigung dienen. Durch Behandlung des schwarzen Rohöls mit konzentrierter Schwefelsäure und fraktionierte Destillation erhält man als leichtest siedende Fraktion den Petroläther oder das Ligroin, auch Gasolin, Benzin oder Naphta genannt, aus den Kohlenwasserstoffen C_6H_{14} bis C_8H_{18} bestehend, während die noch höheren Homologen mit dem Siedepunkt

Digitized by Google

150—300° das Handelspetroleum bilden. Der Entflammungspunkt des Leuchtöls mit Luft (der „Test") muß höher als bei 34° liegen, um Selbstexplosion sicher zu verhüten. Höher noch als Petroleum siedet das Paraffinöl, in dem sich festes kristallisierbares Paraffin gelöst befindet, es sind Gemische von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die ungetrennt auch unter dem Namen Vaselinöl als Schmiermaterial Verwendung finden. In reinerer Form wird Paraffin bei der trockenen Destillation von Braunkohlen oder Schiefern gewonnen, wobei im übrigen ähnliche Produkte in anderem Mengenverhältnis wie aus dem Erdöl zu gewinnen sind. Der Rückstand der Petroleumdestillation im Kaukasus heißt Masut und dient als ideales Feuerungsmaterial (Naphta), z. B. den Schiffen. Ozokerit oder rotes Erdwachs (gereinigt heißt es Ceresin) sind natürlich vorkommende feste Kohlenwasserstoffe, durch deren partielle Oxydation in der Natur der Asphalt entstanden ist.

Petroleum. Paraffin. Asphalt.

68. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Erfolgt die Substitution der freien Kohlenstoffvalenzen unvollkommen, so nimmt man bei 2 C-Atomen und mehr eine weitere gegenseitige Absättigung der freien Kohlenstoff-Valenzen an, deren Produkte sich von den Methanen durch großes Additionsvermögen anderer Atome oder Atomgruppen auszeichnen, insbesondere von Wasserstoff und Halogenen. Die angenommene doppelte bzw. dreifache Bindung drückt daher nicht größere, sondern geringere Festigkeit aus. Sie heißen im Gegensatz zur gesättigten Methanreihe ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Äthylen $H_2C=CH_2$ ist der Typus der Substanzen mit einer Doppelbindung. Acetylen $HC\equiv CH$ ist die Stammsubstanz der zweifach ungesättigten Reihe mit dreifacher Bindung. Sie sind Bestandteile des Leuchtgases (**50**), die höheren Homologen sind wie bei den Methanen wieder flüssig, die höchsten fest und kristallisiert.

Acetylen.

Die Äthylen-Homologen, die wieder infolge Substitution eines H-Atoms durch die Methyl CH_3—, Äthylgruppe usw. entstehen, also das Propylen C_3H_6, Butylen C_4H_8 usw. sind sämtlich prozentisch gleichteilig zusammengesetzt $(=CH_2)_x$ und nur durch die Größe ihres Moleküls, ihr relatives Molekulargewicht, voneinander unterschieden, eine besondere Art der Isomerie, die Polymerie heißt.

Polymerie.

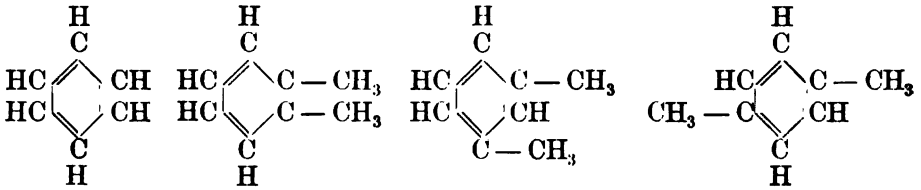
69. Ringförmige Kohlenwasserstoffe.

Schließen sich das anfangs- und endständige C-Atom einer Kette unter gegenseitiger Bindung zusammen, so bilden sich gesättigte oder ungesättigte Ringe. Zu den gesättigten Ringen zählen die Naphtene,

Digitized by Google

der Hauptbestandteil des russischen (kaukasischen Baku-) Erdöls. Der Typus der weit wichtigeren **ungesättigten Ringe, aromatische Verbindungen** genannt, weil zuvor bekannte Riechstoffe ihnen zugehören,

Benzolring. ist das **Benzol** C_6H_6, ein Polymeres des Acetylens C_2H_2. Unter der Annahme abwechselnder einfacher und doppelter Bindung zwischen den einzelnen C-Atomen entsteht der **Kekulésche** Benzolring, der vortrefflich die Eigenschaften dieser Körperklasse erklärt. Bei Substitution eines H-Atoms durch die Alkyle, also z. B. die CH_3-Gruppe, entsteht das Methylbenzol oder **Toluol** C_6H_5-CH_3, bei Eintritt von zwei CH_3-Gruppen das Dimethyl-Benzol oder **Xylol**. Man sieht, daß **nur ein Toluol**, bei der **Disubstitution** im Benzolring aber drei und nicht mehr als drei verschiedene isomere Stoffe entstehen können, den Tatsachen entsprechend. Sie werden als ortho- (o = 1:2), meta- (m = 1:3), para- (p = 1:4) Verbindungen bezeichnet und man gibt ihnen folgende Konstitution:

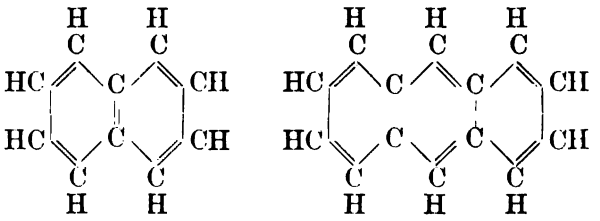


Benzol | o-Xylol 1:1 | m-Xylol 1:3 | p-Xylol 1:4.

Bei dreifacher Substitution sind ebenfalls drei Stoffe möglich und bekannt, denen man benachbarte, symmetrische und unsymmetrische Stellung zuschreibt.

Benzol. **Benzol und seine Homologen** sind wesentlicher Bestandteil, zu 2,5 Proz., im Steinkohlenteer, einem Produkt der trockenen Kohledestillation. Die niederen Homologen sind flüssig, die höheren wieder fest. Sie dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung der „aromatischen" Verbindungen. Ebenfalls in größerer Menge im Teer, zu

Naphtalin. 6 Proz., ist das kristallisierte **Naphtalin** $C_{10}H_8$, in geringerer Menge, zu 2 Proz., das **Anthrazen** $C_{14}H_{10}$, deren Konstitution durch zwei bzw. drei aneinander gelagerte Benzolringe dargestellt wird:



Naphtalin | Anthrazen.

Digitized by Google

Sie finden, wie die Benzole, als Rohstoffe in der Farbenfabrikation größte Verwendung, so das Anthrazen zur Darstellung des Alizarins, das Naphtalin für Indigo.

70. Halogen-Substitutionsprodukte.

Der Wasserstoff der Methane, Äthylene, Acetylene, Benzole usw. ist durch Halogene bei ihrer Einwirkung zu substituieren (S. 154):

$$CH_4 + 2Cl = CH_3Cl + HCl.$$

Analog dieser Bildung von Chlormethyl entsteht Chloräthyl C_2H_5Cl aus Äthan C_2H_6. Es sind sehr flüchtige Flüssigkeiten, die als lokale Anästhetika infolge der Verdunstungskälte wirken. Bei dreifacher bzw. völliger Substitution des Methans CH_4 entsteht das bekannte Anästhetikum Chloroform CH_3Cl, zur Narkose viel verwandt, und das Tetrachlormethan CCl_4, das als Extraktionsmittel für Fette (aus Knochen) und Harze, sowie in Wäschereien als Ersatz des feuergefährlichen Benzins verwendet wird. Chloroform wird technisch rein aus dem bekannten Schlafmittel Chloralhydrat durch Natronlauge gewonnen, das Perchlormethan oder der Chlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff (S. 146) und Chlor bei Gegenwart von Eisen als Katalysator, das oft als Chlorüberträger wirkt: Chloroform. Chlorkohlenstoff.

$$CS_2 + 6Cl = CCl_4 + S_2Cl_2 \text{ (einfach Chlorschwefel).}$$

Analog dem Chloroform entsteht das flüssige Bromoform $CHBr_3$, das medizinisch als Beruhigungsmittel benutzt wird, und in gelben Kristallen das Jodoform CHJ_3, das in der Wundheilkunde dient. Jodoform.

Die Halogen-Substitutionsprodukte sind, wie die Kohlenwasserstoffe selbst, in Wasser unlöslich.

71. Alkohole.

Beim Ersatz eines Wasserstoffatoms in den Kohlenwasserstoffen durch die Hydroxyl-(OH-)Gruppe, die aber in diesen elektrolytisch kaum leitenden Produkten nicht, wie in den gelösten Basen, als Ion vorhanden ist, entstehen die Alkohole. Sie lassen sich danach auch als Anlagerungsprodukt der OH-Gruppe an die aliphatischen Radikale (Alkyle) darstellen, unter Bildung von $CH_3 \cdot OH$, $C_2H_5 \cdot OH$, $C_3H_7 \cdot OH$, $C_4H_9 \cdot OH$, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol usw. Die alkoholische $\equiv$C-OH-Gruppe kann in der Kette endständig sein, mit nur einem C-Atom verkettet, als $-CH_2OH$ in den primären Alkoholen, aber auch mittelständig, mit 2 C-Atomen verbunden, als $=CHOH$ in den sekundären Alkoholen, oder als $\equiv C-OH$, mit 3 C-Atomen verkettet, in den tertiären Alkoholen. Die ersten Glieder der Reihen sind flüssig und wasserlöslich, nicht mehr die höheren Homologen.

Digitized by Google

Holzgeist. Holzdestillation.

Der einfachste primäre Alkohol, der Methylalkohol CH_3OH, entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes (Holzgeist), die, ähnlich der Kohledestillation, außer dem Holzgas noch einen Teer und eine wäßrige Flüssigkeit, den „Holzessig", erzeugt neben der Holzkohle im Rückstand, dem Koks entsprechend. Der Holzgeist dient u. a. in unreinem Zustande infolge seines unangenehmen Geschmacks als Denaturierungsmittel für den zu technischen Zwecken, z. B. als Brennmaterial, bestimmten und daher steuerfreien Spiritus, um ihn als Trinkbranntwein ungenießbar zu machen. Holzgeist ist flüchtiger als Spiritus und ebenfalls brennbar.

Weingeist.

Äthylalkohol $C_2H_5 \cdot OH$ entsteht im Wein als Weingeist (Spiritus) durch „Vergärung" des Traubenzuckers, d. h. seinen Zerfall unter Kohlensäure-Entwicklung, am besten bei 33°:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Gärung.

Dieser Zersetzungsprozeß des Zuckers wird stark beschleunigt durch einen Katalysator, die Zymase, welche als ungeformtes Stoffwechselprodukt, ein „Enzym", in den Hefepilzen, den Gärungserregern, sich bildet. Der Lebensprozeß der Hefezellen selbst ist aber nicht für die Gärung notwendig. In kleinen Mengen entstehen bei der alkoholischen Zuckergärung auch die Homologen des Äthylalkohols, die das Fuselöl bilden, der Propylalkohol $C_3H_7 \cdot OH$ und Iso-Butylalkohol $C_4H_9 \cdot OH$, insbesondere aber der Amylalkohol $C_5H_{11} \cdot OH$. Er hat seinen Namen von der Stärke (amylum) der Kartoffeln und des Getreides, die als Hauptausgangsmaterial der Gärung dienen zur Herstellung von Spiritus und Trinkbranntwein bzw. zur Bierbereitung.

Bier.

Mit Hilfe eines anderen Enzyms, der Diastase, die im Gerstenkeim vorhanden ist, wird die Stärke $(C_6H_{10}O_5)_x$ der Gerste unter Wasserbindung in Malzzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ übergeführt. Das Malz wird nach dem Trocknen oder dem Darren (für dunkles Bier) und Zerschroten dann vermaischt, d. h. unter weiterer chemischer Wasserbindung bei 60° in Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ (Würze) verwandelt und nun bei Kellertemperaturen zu Bier vergoren und „gehopft". Bier enthält 3—4 Proz. Alkohol, obergäriges, das bei Zimmertemperatur vergoren wird, etwas weniger. Wein hat 7—10 Proz. Alkohol, Südwein beträchtlich mehr und daneben noch überschüssigen Zucker, da bei mehr als 16 Proz. Alkohol die Hefe nicht mehr gedeiht, und Zymase den Zucker daher nicht weiter vergärt.

Spiritus.

Kartoffelstärke wird für die Alkoholbereitung zuvor durch Kochen verkleistert, um die Stärke für die Umwandlung freizulegen, dann wird sie mit Gerstenmalz verzuckert und schließlich vergoren. Durch Schwefelsäure und Schwefligsäure, ebenso durch konzentrierte Salzsäure, wird auch die Zellulose $(C_6H_{10}O_5)_y$ des Holzes verzuckert zu Traubenzucker

Digitized by Google

$C_6H_{12}O_6$ und dann vergoren. Das Gärungsprodukt wird in Kolonnen-Apparaten fraktioniert zu hochprozentigem Alkohol. Durch Filtration mit Tierkohle wird das Fuselöl entfernt, indem es von der Kohle stärker adsorbiert wird als der Spiritus. Der Rückstand der Gärung heißt Schlempe und ist durch den Stickstoffgehalt ein gutes Viehfutter.

Branntwein. Branntwein, z. B. Kognak, Kirschwasser, Arrak (aus gegorenem Reis), Rum (aus Rohrzuckermelasse), ist ein aus der Gärflüssigkeit erhaltenes Destillat von 40—50 Proz. Alkoholgehalt; Liköre werden zumeist durch Mischung der Bestandteile ohne Gärung oder Destillation erhalten.

Glyzerin. Ein dreifacher primärer und zugleich sekundärer Alkohol ist das flüssige Glyzerin $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$, das bei Verseifung der Fette (76) entsteht, und als spezifisch schwerer in der Unterlauge des Reaktionsgemischs sich befindet, während die leichtere Seife, das fettsaure Alkali, obenauf schwimmt.

Äther. Eine Wasserentziehung zwischen 2 Mol. Alkohol vermittels konzentrierter Schwefelsäure, ähnlich der Anhydridbildung von Säuren, führt zu den Äthern. Das niedrigste Glied, der Methyläther, ist ein Gas, der Äthyläther $(C_2H_5)_2:O$, früher Schwefeläther genannt, ist leicht flüchtig und brennbar, siedet schon bei 34,5° und ist daher feuergefährlich, das Gemisch mit Luft ist stark explosiv. Er ist ein Anästhetikum, mit Wasser nicht mischbar und wird für viele Stoffe wie Harze, Fette u. a. als Lösungsmittel benutzt.

72. Phenole.

Sie entstehen bei Eintritt der OH-Gruppe in ringförmige Kohlenwasserstoffe, und der „negative" Einfluß des Ringsystems bedingt die saure Eigenschaft der Phenole, die also mit Alkalien unter Ersatz des Wasserstoffs der OH-Gruppe Salze bilden. Das einfachste und typische kristallisierte Phenol des Benzols, die Karbolsäure $C_6H_5 \cdot OH$, dient als Desinfektionsmittel und Antiseptikum, ebenso auch die methylierten Phenole, die (homologen) Kresole o-, m-, p-$C_6H_4(CH_3)OH$, die zugleich mit Phenol zu 2 Proz. im Steinkohlenteer*) sich finden, und als seifehaltiges Gemisch das lösliche Lysol und Kreolin bilden.

Karbolsäure.

Lysol.

Ein zweifaches Phenol ist das als Entwickler (Reduktionsmittel) in der Bromsilber-Photographie benutzte Hydrochinon p-$C_6H_4(OH)_2$, ein dreifaches Phenol mit den Phenolgruppen in benachbarter Stellung und mit gleicher reduzierender Eigenschaft ist das Pyrogallol 1, 2, 3-$C_6H_3(OH)_3$, das auch als Absorptionsmittel für Sauerstoff aus Gasgemischen in der Gasanalyse Verwendung hat.

Hydrochinon.

*) Die schwarze Farbe des Teers und der rohen Karbolsäure ist durch feinverteilte Kohle bedingt und ist durch Zentrifugieren zu entfernen.

Digitized by Google

73. Aldehyde, Ketone und Karbonsäuren.

Aldehyde enthalten die endständige Gruppe —C(O)H und entstehen aus primären Alkoholen durch mäßige Oxydation der —CH_2OH-Gruppe als Übergangsstufe zu den durch starke Oxydation entstehenden organischen Karbonsäuren, deren charakteristische endständige Gruppe das Karboxyl —C(O)OH ist. Der einfachste Aldehyd, der Formaldehyd HC(O)H, geht durch Oxydation in die einfachste Karbonsäure über, die Ameisensäure (HC(O)H + O = HCO · OH), die in der Ameise (Formica rufa) und in den Brennesseln frei vorkommt. Der Formaldehyd entsteht aus dem einfachsten Alkohol, dem Holzgeist, durch Überleiten seiner Dämpfe mit Luft über Silber als Katalysator bei Rotglut:

Formaldehyd.

$$CH_3 \cdot OH + O = H_2O + H \cdot CHO.$$

Er ist gasförmig und dient in wäßriger Lösung (Formalin) durch seine stark reduzierende Wirkung als ausgezeichnetes ungiftiges Antiseptikum und Desinfiziens. Mit Phenol und Casein-Eiweiß bildet er feste kompliziert zusammengesetzte Verbindungen, die als plastische Massen (Baekelit bzw. Galalith) zu Lack und Kitt, sowie als Horn- und Hartgummi-Ersatz Verwendung finden.

Aus Äthylalkohol entsteht durch Oxydation mit Chromsäure der Acetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$, der bei weiterer Oxydation in Essigsäure (acetum) übergeht $CH_3 \cdot C(O) \cdot OH$.

ceton.

Ketone sind durch die mittelständige Gruppe —CO— charakterisiert und entstehen, ähnlich den Aldehyden, durch Oxydation von sekundären Alkoholen. Das einfachste Keton ist Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, ein Bestandteil des Holzgeists. Es entsteht auch im Organismus der Zuckerkranken.

Bittermandelöl.

Der Aldehydtyp der aromatischen Reihe ist der Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$, aus dem wesentlich das Bittermandelöl besteht. Er befindet sich in den Mandelkernen als Glukosid, d. h. eine Verbindung mit Traubenzucker, und zwar zugleich mit der giftigen Blausäure CNH. Jetzt wird er für die Technik synthetisch gewonnen aus Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ durch Oxydation. Durch weitergehende Oxydation entsteht die einfachste aromatische Karbonsäure aus ihm, die Benzoësäure $C_6H_5 \cdot COOH$, die sich auch aus dem Benzoëharz durch Sublimation gewinnen läßt, von dem der Benzaldehyd und auch das Benzol seinen Namen trägt.

Benzoësäure.

Zimtöl $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHO$ ist ein ungesättigter Aldehyd, der durch Oxydation Zimtsäure gibt $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$, die sich im Peru- und Tolubalsam findet, dem das Toluol und seine Derivate den Namen verdanken. Verwandt damit ist das Vanillin, das riechende Prinzip der Vanille, das gleichzeitig Aldehyd, Phenol und Phenoläther

Vanillin.

Digitized by Google

ist: $C_6H_3(CHO)\cdot(OCH_3)\cdot OH = 1:3:4$. Es wird synthetisch dargestellt aus dem ungesättigten Nelkenöl oder Eugenol $C_6H_3(CH_2\cdot CH=CH_2)(OCH_3)\cdot OH = 1:3:4$, wie das ihm verwandte Piperonal $C_6H_3(CHO)=O_2:CH_2 = 1:3:4$, das als künstlicher Heliotrop-Geruch in der Parfümerie benutzt wird. Nelkenöl.

Ameisensäure $HC(O)\cdot OH$ wird als Natriumsalz synthetisch gewonnen aus Kohlenoxyd und Natronlauge: Ameisensäure.

$$CO + NaOH = HCO\cdot ONa.$$

Essigsäure $CH_3\cdot COOH$ wird rein aus dem Holzessig dargestellt. Man gewinnt zuerst daraus das Calciumsalz, den technischen Essigkalk $(CH_3\cdot COO)_2Ca$, und zersetzt ihn durch Schwefelsäure; der entstehende Gips wird abfiltriert: Essigsäure.

$$(CH_3\cdot COO)_2Ca + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2CH_3\cdot COOH.$$

Die einbasische schwache Säure bildet leicht hydrolysierbare Salze, die Acetate. Die Kristalle der reinen Säure (Eisessig) schmelzen schon bei 16,5°. Eine verdünnte Lösung von 3—10 Proz., der Speiseessig, entsteht durch Oxydation von verdünntem (10 Proz.) Alkohol — früher als Wein oder Bier angewandt — mit Luft: Acetate.

$$CH_3\cdot CH_2\cdot OH + O = CH_3\cdot CO\cdot OH + H_2O.$$

Dieser Vorgang wird durch ein Oxydasen-Enzym gewisser Organismen katalytisch in der Weise beschleunigt, daß in den Essigfässern mit Siebböden, auf denen Mycoderma aceti wuchert, der Alkohol, der durchstreichenden Luft entgegen, an Fäden entlang wiederholt herunterrieselt.

Durch wasserentziehende Mittel entstehen aus den organischen Säuren die Säureanhydride, ebenso wie bei den anorganischen Säuren, z. B. Essigsäure-Anhydrid $CH_3CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Cumarin, das duftende Prinzip des Waldmeisters, ist ein inneres gemischtes Säureanhydrid zwischen einer Phenol- und Karboxylgruppe

$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\cdot CO\\ O\text{————}\end{matrix}$ und ist synthetisch darstellbar.

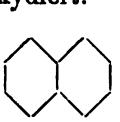
Der Typus zweibasischer Säuren mit zwei Karboxyl (-COOH)-Gruppen ist die kristallisierte Oxalsäure $HOOC-COOH$, die als primäres Kaliumsalz $HO\cdot OC-CO\cdot OK$ (Kleesalz) im Sauerklee vorkommt. Synthetisch wird das Natriumoxalat aus Natriumformiat durch Erhitzen auf 300° gewonnen, wobei sich Wasserstoff abspaltet: Oxalsäure.

$$2HCOONa = C_2O_4Na_2 + H_2.$$

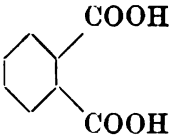
Eine aromatische Dikarbonsäure ist die Phtalsäure, die daher in drei Isomeren existiert, von denen die o-Verbindung infolge der Nähe der beiden Karboxylgruppen leicht das Anhydrid bildet. o-Phtalsäure entsteht aus Naphtalin durch starke Oxydation, welche den einen der Phtalsäure.

Digitized by Google

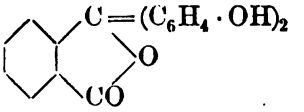
beiden Benzolringe aufsprengt und zur Hälfte zerstört, d. h. zu Kohlensäure oxydiert:



Naphtalin



o-Phtalsäure



Phenolphtalein.

Mit Phenolen und Alkali zusammengeschmolzen, entstehen aus der Phtalsäure schön fluoreszierende Farbstoffe, wie das Fluoreszein und das Phenolphthalein. o-Phtalsäure ist auch der Ausgangsstoff zu einer synthetischen Indigo-Darstellung.

Phenolphthalein.

Auch organische Säurehaloide gibt es, die sich verhalten wie anorganische, und durch Wasser sich zersetzen zu Halogenwasserstoff und der betreffenden Säure; so das Acetylchlorid $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$ zu Essigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot OH$, das Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ zu Benzoësäure $C_6H_5 \cdot COOH$.

Säurehaloide.

74. Alkoholsäuren und Phenolcarbonsäuren.

Gleichzeitig Dicarbonsäure und sekundärer Alkohol ist die kristallisierte Äpfelsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$ und die Weinsäure $COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$. Tricarbonsäure und sekundärer Alkohol ist die Zitronensäure: $COOH \cdot CH_2 \cdot C(OH)COOH \cdot CH_2 \cdot COOH$, die frei in Zitronen und Apfelsinen vorkommt und daraus kristallisiert gewonnen wird. Das primäre Kaliumsalz der Weinsäure ist der Weinstein (Cremor tartari). Die Äpfelsäure hat ein, die Weinsäure zwei asymmetrische C-Atome, welche ihre optische Aktivität bedingen, und zwar nach der Theorie von van't Hoff je nach der Stellung der —COOH, —OH und —H-Gruppe eines C-Atoms zueinander die Rechts- bzw. Linksdrehung der Polarisationsebene des Lichts, auch die Bildung einer inaktiven Säure (Mesoweinsäure) bei entgegengesetzter Anordnung an zwei C-Atomen. In den Weinfrüchten u. a. findet sich neben Traubenzucker die rechtsdrehende Weinsäure. Es ist eine schwache Säure, so daß ihre Metallsalze, die Tartrate, hydrolytisch leicht spaltbar und daher als Farbbeizen brauchbar sind, z. B. der Brechweinstein, das Antimonyl-Kaliumtartrat. Eine Phenolcarbonsäure ist die Salicylsäure: $o-C_6H_4(OH)COOH$, deren Salz synthetisch aus Phenolnatrium und Kohlendioxyd dargestellt wird. Sie wird als Heilmittel und als Antiseptikum zur Konservierung verwendet. Eine Verbindung der Essigsäure und Salicylsäure ist das Aspirin, ein Mittel gegen Kopfschmerz.

Weinsäure. Citronensäure. Salicylsäure. Aspirin.

Die Gallussäure ist eine Triphenolcarbonsäure $C_6H_2(COOH)(OH)_3$ = 1:3:4:5 und nahe verwandt mit dem Tannin, das zu 50 Proz. in den

Tannin.

Digitized by Google

Galläpfeln ist, auch den bitteren Geschmack im Tee bedingt. Es wird als Farbbeize und zum Gerben der Lederhaut, d. h. zur Bildung einer Kolloidverbindung mit ihr, benutzt. Zuvor werden das Fett und die Haare des Fells mit Kalk entfernt, neuerdings auch erfolgreich durch ein Ferment, und dann wird Tannin in Form von Eichenlohe angewandt, die je nach der Hautdicke während mehrerer Jahre einwirken muß, bei Anwendung von starkem Gerbextrakt aber nur viel kürzere Zeit. (Die Weißgerberei geschieht durch Alaun, und zwar bei Glacéleder mit Anwendung von Eigelb.)

Ledergerbung.

75. Kohlehydrate.

Sie enthalten neben Kohlenstoff nur Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis des Wassers, haben also die Formel $C_x(H_2O)_y$. Es sind sekundäre Alkohole, zugleich mit der Aldehyd — CHO- oder Keton = CO-Gruppe, oder innere Anhydride solcher Stoffe. Zu ihnen zählt der Traubenzucker oder die Glukose, ein Aldehyd-Alkohol $C_6H_{12}O_6$, ferner der Fruchtzucker oder die Fruktose, ein Keton-Alkohol, aber von der gleichen Gesamtformel. Beide sind im Saft vieler süßer Früchte, der erstere ist optisch aktiv rechtsdrehend, der Fruchtzucker linksdrehend. Traubenzucker ist auch im Harn von Zuckerkranken in größeren Mengen. Er hat die Konstitution:

Traubenzucker. Fruchtzucker.

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO.$$

Aus dem Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstehen durch chemische Bindung eines Moleküls Wasser infolge Behandlung mit Säure oder Hefen-Enzymen, wie Diastase oder Maltase, die beiden Zucker der halben Formel, Glukose und Fruktose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6.$$

Man nennt dies Invertierung, weil der vorher rechtsdrehende Rohrzucker linksdrehend geworden ist durch das stärkere Drehungsvermögen der entstandenen Fruktose (Invertzucker). Die gleiche Formel wie Rohrzucker haben der Milchzucker und der Malzzucker, der unter Wasserbindung durch Diastase aus der Stärke $(C_6H_{10}O_5)_x$ entsteht. Sie sind ebenfalls invertierbar zu gärungsfähiger Glukose.

Der Rohrzucker wird in Europa aus Zuckerrüben mit 12—15 Proz. Zucker durch Auslaugen der Schnitzel mit Wasser nach dem Gegenstromprinzip bei 80—90° in „Diffuseuren“ gewonnen, nachdem das Eiweiß koaguliert ist. Durch Kalk findet die Scheidung der Pflanzenbestandteile von der Zuckerlösung statt, die mit Kohlensäure darauf von Kalk befreit (Saturation), filtriert, durch Tierkohle entfärbt und bis zur Kristallisation im Vakuum eingedampft wird. Von der Mutterlauge (Melasse) werden die Kristalle dann durch Zentrifugieren getrennt.

Rohrzucker.

Digitized by Google

Stärke. Stärke ist das Assimilationsprodukt der Pflanzen, das besonders aus Kartoffeln, Mais, Reis u. a. gewonnen wird. Beim Erhitzen nimmt sie Wasser auf und geht unter Sprengung der Zellulosehülle in Kleister über. Dextrin ist das Zwischenprodukt der Säure-Invertierung von Stärke zu Glukose, ein Gemisch von Dextrin und Glukose ist der Stärkezucker, der zur Herstellung von Bonbons und, nach dem Rösten, als gelbe bis braune Zuckerfarbe benutzt wird.

Dextrin.

Zellulose. Zellulose $(C_6H_{10}O_5)_y$, die Zellwand der Pflanzen, hat die gleiche prozentische Zusammensetzung wie Stärke, aber wahrscheinlich ein viel größeres Molekulargewicht, das nicht bekannt ist, da Zellulose weder verdampfbar noch unverändert löslich ist, so daß Dampfdichte und osmotischer Druck nicht bestimmbar sind. Der Holzschliff, das Material für Zeitungspapier, enthält noch das verunreinigende Lignin, und die Zellulose ist davon durch Erhitzen mit Natronlauge oder mit Monocalciumsulfit (Sulfitzellulose) zu befreien. Zur Papierherstellung wird die Zellulose dann durch Chlor gebleicht, schließlich mit Harzseife und Tonerde geleimt und geglättet. Feines Filtrierpapier und Watte bestehen aus fast reiner Zellulose. Mit konz. Salzsäure bildet sich daraus vergärungsfähiger Zucker. Durch oberflächliche Behandlung mit kalter konz. Schwefelsäure entsteht aus Filtrierpapier das Pergamentpapier — echtes Pergament ist gespannte und abgeschliffene Haut —.

Zellulose löst sich in ammoniakalischem Kupferoxyd (Schweitzers Reagens) und scheidet sich beim Einfließenlassen in Säure durch feine Düsen hindurch wieder ab als Fäden mit hohem Seidenglanz: Kunstseidefäden. Wolle ist zum Unterschied von Baumwolle stickstoffhaltig und beim Anzünden durch den Geruch verbrannten Haares zu erkennen.

76 Säureester.

Bei Einwirkung von Säure auf Alkohol entstehen unter Wasseraustritt, ähnlich der Salzbildung mit Basen, Ester. Es sind Stoffe von oft angenehmem Geruch, die das Aroma der Früchte bilden, deren allmähliche Bildung auch die „Blume“ des Weins beim Lagern bedingt, und die als künstliche „Fruchtäther“ in der Zuckerbäckerei Verwendung finden.

Essigäther. Essigsäureäthylester, fälschlich Essigäther genannt, entsteht aus seinen Komponenten Essigsäure und Äthylalkohol mit Hilfe eines wasserentziehenden Mittels:

$$CH_3 \cdot COOH + C_2H_5OH = CH_3 \cdot COOC_2H_5 + H_2O.$$

Birnenäther. Birnenäther $CH_3 \cdot COOC_5H_{11}$ bildet sich analog aus Essigsäure und Amylalkohol, Ananasäther aus Buttersäure und Äthylalkohol.

Butter. Ester des dreifachen Alkohols Glyzerin sind die tierischen und pflanzlichen Fette, auch Wachs. So ist in der Butter des Milch-

Digitized by Google

rahms der Glycerinester der Buttersäure $C_4H_8O_2$, die diesem Vorkommen ihren Namen und den ihrer Derivate Butylalkohol, Butan, verdankt. Wesentlich aber besteht die Butter, und ebenso die Margarine, wie alle Öle und Fette, aus den Glyzerinestern der normalen Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure. Die flüssigen Fette enthalten mehr vom letzteren (Olein), die festen Fette die ersteren beiden Ester, pflanzliche Fette (wie Palmöl) enthalten mehr Palmitin, tierische (Talg) mehr Stearin, wie man die betreffenden Ester nennt. Öle und Fette.

Der der Esterbildung umgekehrte Vorgang der Esterspaltung unter Wasseraufnahme in den Alkohol und die Fettsäure hat von der Fettzerlegung her zwecks Seifengewinnung den Namen „Verseifung" erhalten. Sie geschieht hier mit Natronlauge (Seifenstein): Verseifung.

$$(C_{15}H_{31}\cdot COO)_3C_3H_5 + 3NaOH = 3C_{15}H_{31}\cdot COONa + C_3H_5(OH)_3.$$

Palmitinester (Palmöl). Natriumpalmitat (Seife). Glyzerin.

Die Kaliumsalze sind weicher; die aus billigen Ölen, wie Tran oder Leinöl, mit Kali gewonnenen Salze stellen die glyzerin- und wasserhaltige Schmierseife dar. Durch „Aussalzen" mit Kochsalz (NaCl) entsteht aus ihnen die harte Kernseife, das fettsaure Natron. Die Waschwirkung der Seife beruht auf der hydrolytischen Spaltung der Seifensalze, wodurch die kolloide Fettsäure in sehr feiner Tröpfchen-Verteilung entsteht, welche mehr mechanisch den Staub und das Fett adsorbiert, einhüllt und damit entfernt. Waschwirkung.

Die Verseifung kann aber auch durch Säuren oder durch Enzyme katalytisch beschleunigt werden, wodurch direkt neben Glyzerin die freie Fettsäure entsteht:

$$(C_{17}H_{35}\cdot COO)_3C_3H_5 + 3HOH = 3C_{17}H_{35}\cdot COOH + C_3H_5(OH)_3.$$

Stearin. Stearinsäure. Glyzerin.

Das Kerzenmaterial besteht wesentlich aus Stearinsäure. Eine geringe freiwillige Verseifung der Fettester bedingt das Ranzigwerden der Fette mit dem häßlichen Geruch und Geschmack ihrer freien Säuren, wie z. B. in der Butter die Buttersäure, die einen Bestandteil des Schweißes und der Exkremente bildet. Kerzen.

Die flüssige Ölsäure $C_{17}H_{33}\cdot COOH$ ist eine ungesättigte Säure, und ihr Gehalt bedingt daher durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und gleichzeitige Polymerisation ein Festwerden (Trocknen) der Öle, z. B. von Leinöl, katalytisch beschleunigt durch Metalloxyde im Firnis. Durch Anlagerung von Wasserstoff wird die flüssige Ölsäure und das Öl selbst bei Gegenwart von Nickel u. a. Katalysatoren in die gesättigte feste Stearinsäure $C_{17}H_{35}\cdot COOH$ bzw. das Stearin übergeführt, „gehärtet" und dadurch wertvoller. Das Bleisalz der Ölsäure dient als „Pflaster" in der Heilkunde. Firnis. Fetthärtung.

Digitized by Google

Von Estern mit anorganischen Säuren sind die Salpetersäureester technisch sehr wichtig, so der Glyzerinester, das sog. Nitroglyzerin $C_3H_5(NO_3)_3$ aus Glyzerin und einem Gemisch von Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure (zwecks Wasserbindung). Es ist ein Öl von heftigster Explosivwirkung, das daher Bestandteil der meisten brisanten Sprengstoffe, aller Dynamite, ist. Sein Gemenge mit 25 Proz. Kieselgur wurde früher als Gurdynamit viel benutzt.

Nitroglyzerin. Dynamit.

Die Salpetersäureester der Zellulose, sog. Nitrozellulose, sind bei der Esterifizierung einer geringeren Zahl von alkoholischen OH-Gruppen der Zellulose, z. B. $C_6H_7O_2(NO_3)_3$, noch löslich in einem Äther-Alkohol-Gemisch, sie bilden damit das Kollodium und, in feinem Strahl in Wasser gepreßt, eine Art von Kunstseidefäden (Chardonnetseide). Bei weitgehender Esterifizierung der Baumwolle aber ist das Produkt unlöslich in dem Äther-Alkohol-Gemisch, es ist die Schießbaumwolle, die zur Füllung von Minen und Torpedos benutzt wird. Sie ist löslich in Nitroglyzerin zu einer Paste, der Sprenggelatine, mit 93 Proz. Nitroglyzerin. Dies ist der brisanteste und sprengkräftigste der technischen Explosivstoffe, der, durch Zusätze (Salpeter und Mehl) geschwächt, die Gelatine-Dynamite darstellt. Durch Aceton oder Essigäther wird Schießbaumwolle oberflächlich oder auch durchgehend gelatiniert (hornartig) und bildet dann, zu Fäden gezogen oder gepreßt und zu Blättchen geschnitten, das rauchschwache Schießpulver für Gewehre und Geschütze. Mit Kampfer und anderen Zusätzen entsteht das in der Wärme formbare und durchsichtige, aber feuergefährliche Celluloid.

Nitrozellulose. Kunstseide. Schießbaumwolle. Sprenggelatine. Schießpulver. Celluloid.

77. Nitroverbindungen und Sulfosäuren.

Wirkt Salpetersäure mit einem Mittel zur Wasserbindung auf ringförmige Kohlenwasserstoffe — die der Methanreihe (Paraffine) sind völlig beständig gegen Salpetersäure und konz. Schwefelsäure und dadurch charakteristisch von jenen verschieden —, so tritt unter Wasserabspaltung der Salpetersäurerest NO_2 —, die Nitrogruppe, mit dem Ring-Radikal zusammen zu einem wahren Nitrokörper. Die eben besprochenen Salpetersäureester, wie Nitroglyzerin, führen ihren Namen zu Unrecht. Der einfachste Vertreter ist das Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$:

Nitrobenzol.

$$C_6H_6 + HO \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O,$$

eine Flüssigkeit mit bittermandelöl-ähnlichem Geruch. Bei Einwirkung starker Salpetersäure entsteht das kristallisierte Di- und Trinitrobenzol, aus Toluol analoge Stoffe. Aus Phenol $C_6H_5 \cdot OH$ bildet sich das Trinitrophenol $C_6H_2(OH)(NO_2)_3 = 1:2:4:6$, die gelbe Pikrinsäure, ein brisanter Sprengstoff für militärische Zwecke, als Füllung

Pikrinsäure.

Digitized by Google

von Granaten, Schrapnells, Torpedos benutzt, auch als Ekrasit, Melinit, Lyddit, Shimose in Österreich bzw. Frankreich, England und Japan im Gebrauch. Das Trinitrotoluol $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3 = 1:2:4:6$ hat hierbei manche Vorzüge vor Pikrinsäure (z. B. niedrigeren Schmelzpunkt), die es daher als Sprengstoff schon vielfach unter dem Namen „Trotyl" u. a. ersetzt. Trotyl.

Die Nitroverbindungen sind für die Darstellung organischer künstlicher Farbstoffe von allergrößter Bedeutung.

Sulfosäuren entstehen bei analoger Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Ring-Kohlenwasserstoffe unter Wasseraustritt und enthalten daher die Sulfogruppe $-SO_3H$. Ihr Eintritt in den Ring bedingt größere Wasserlöslichkeit des Produkts, ihr Typ ist die Benzolsulfosäure $C_6H_5 \cdot SO_3H$:

$$C_6H_6 + HO \cdot SO_3H = C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O.$$

78. Amine und Säureamide.

Amine entstehen aus Ammoniak NH_3 durch ein- oder mehrmalige Einführung der Alkyle und ebenso der ringförmigen Radikale (Arryle) anstatt des Wasserstoffs. So entsteht mit Methyljodid primäres Methylamin mit der Gruppe $-NH_2$, bei weiterer Einwirkung sekundäres mit der Gruppe $=NH$ und tertiäres mit der Gruppe $\equiv N$:

$$NH_3 + CH_3J = CH_3NH_2 + HJ; \quad NH_3 + 3CH_3J = (CH_3)_3N + 3HJ.$$

Es sind fischartig riechende Gase — die höheren Glieder sind flüssig —, die in der Heringslake gelöst sind und ihren Geruch bedingen. Sie verhalten sich ähnlich dem Ammoniak und bilden daher mit Säuren durch Addition Salze, analog dem Salmiak NH_4Cl. Zu diesen aliphatischen Aminen, die auch zwei und mehr NH_2-Gruppen enthalten können (Di- und Triamine), gehören die Leichengifte, die Toxine und Ptomaïne, die bei der Fleisch- und Eiweißfäulnis entstehen, wie das Cadaverin und Putrescin, auch das Cholin und Taurin der Galle, das Neurin und das Lecithin des Gehirns, welch letzteres zugleich ein Phosphorsäureester des Glyzerins ist. Leichengifte. Lecithin.

Die Ring-Amine werden durch Reduktion der Nitroverbindungen erhalten und sind technisch hochbedeutsam. Ihr Typ ist das Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$, das aus Nitrobenzol mit Reduktionsmitteln entsteht: Anilin.

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 6H = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

Analog entstehen aus den drei Dinitrobenzolen die Diaminobenzole oder Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ in drei Isomeren (o-, m- und p-). Die Aniline sind die Grundsubstanzen vieler Teerfarben (Anilinfarben), insbesondere der Azofarbstoffe. Sie werden dazu mit der Salpetrigsäure NO_2H in Diazo-Verbindungen verwandelt, welche mit Aminen Azofarben.

Digitized by Google

oder auch Phenolen zu diesen Farbstoffen zusammentreten von den größten Variationsmöglichkeiten und Farbunterschieden:

$C_6H_5 \cdot NH_2 + ON \cdot OH = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH + H_2O$ (Diazoreaktion).

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2 + H_2O$

Diazobenzolhydrat; m-Diamidobenzol; Chrysoïdinfarbstoff. (Kuppelung zum Farbstoff).

Fuchsin. Eine weitere große Klasse von Farbstoffen sind die Fuchsine, deren Grundsubstanz das Triamido-triphenylmethan ist, welches drei Anilin-Reste mit einem Methanrest verbindet $HC \equiv (C_6H_4 \cdot NH_2)_3$. Dabei sind die Wasserstoff-Atome der Anilinreste ganz oder teilweise durch Alkyle — Methyl, Äthyl, auch Phenyl $\cdot C_6H_5$ — vertretbar zu sekundären und tertiären aliphatischen, aromatischen oder gemischten Aminen, wodurch Farbstoffe der wechselndsten Töne entstehen. Die Amingruppe ist in ihnen die salzbildende Gruppe, der eine der beiden Gruppenfaktoren, welche ein Farbstoff haben muß, und deren anderer, das Chromogen, hier mit der Azogruppe — N=N — als Chromophor, den Stoff nur farbig, nicht schon zum Farbstoff macht (Witt).

Chinon. Aus Anilin entsteht ferner durch Oxydation mit Hilfe von Metallsalzen als Katalysatoren in der Stoffaser das Anilinschwarz. Mit Chromsäure als Oydationsmittel erhält man aus Anilin Chinon, ein

Alizarin. oxydiertes p-Diphenol $C_6H_4O_2$. Analog entsteht aus dem Kohlenwasserstoff Anthracen durch Oxydation das Anthrachinon, das mit zwei weiteren Phenolgruppen das Alizarin darstellt (Graebe und Liebermann), den roten Krappfarbstoff. Das Auffärben dieses wichtigen Farbstoffs geschieht so, daß mit Metallsalzen gebeizte Stoffe beim Dämpfen das durch Hydrolyse entstandene Metalloxyd als Hydrogel adsorbieren, das den Farbstoff alsdann aus der „Farbflotte" in schönfarbigen sehr echten Nuancen als Adsorptionsverbindung (Lack) bindet: mit Tonerdebeizen ist dieser Lack schön rot, wie in anderen Tönen auch mit Chrombeizen und Zinnsalzen, mit Eisensalzen dagegen schwarzviolett. Nur die Azofarbstoffe färben zumeist Baumwolle direkt ohne Beizen an, die sich sonst beim Färben anders als tierische Faser, Seide und Wolle, verhält.

Entwickler. Verbindungen, die gleichzeitig Phenol und Anilin sind, bilden meist photographische Entwickler, wenn sie zwei der charakteristischen Gruppen dieser beiden Klassen in o- oder p-Stellung haben, so das Rhodinal p-$C_6H_4(OH)NH_2$ und das Amidol $C_6H_3(NH_2)_2OH = 1:2:4$.

Auch Säurereste (Acyle) können, z. B. als Säurechloride, im Ammoniak oder den Aminen ein oder mehrere Wasserstoffatome ver-

Harnstoff. treten zu **Säureamiden**. Das einfachste Säurediamid der aliphatischen Reihe ist das der Kohlensäure $CO(OH)_2$, der Harnstoff $CO(NH_2)_2$, der sich in dem Harn, dem Nierensekret der Säuge-

Digitized by Google

tiere, befindet — in dem eines erwachsenen Menschen (etwa in $1^1/_4$ l) täglich 30 g — und als erste organische Synthese aus dem isomeren Ammoniumcyanat $CNONH_4$ erhalten wurde (F. Wöhler). Als Harnstoff wesentlich wird der Stickstoff der Nahrungsmittel wieder abgeschieden, also nicht völlig ausgenutzt, wie es bei ihrer Oxydation zu Stickstoffgas neben Kohlendioxyd der Fall wäre.

Anilin bildet mit Essigsäure ein „gemischtes" sekundäres Säureamid, das Acetanilid, das als Antifebrin unter den fieberwidrigen Heilmitteln einen verdienten Platz hat: Antifebrin.

$$C_6H_5NH_2 + HO \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O.$$

Phenacetin, ebenfalls ein Antipyreticum, ist gleichzeitig noch Phenol-Äthyläther: $p\text{-}C_6H_4(OC_2H_5)NH \cdot CO \cdot CH_3$. Phenacetin.

Saccharin, ein Süßstoff, der mit Bezug auf diese Eigenschaft den Diabetikern Ersatz für die 300fache Menge Zucker bietet, ist ein inneres gemischtes Säureamid der Sulfobenzoesäure $C_6H_4\langle^{SO_2}_{CO}\rangle NH$. Saccharin.

79. Aminosäuren und Eiweiß.

Aminosäuren, gleichzeitig Amine und Karbonsäuren, der aliphatischen Reihe entstehen bei der Eiweißfäulnis und -verdauung, so das Glykokoll, das Alanin und Leucin, durch deren Kondensation Polypeptide (E. Fischer) erhalten werden. Sie sind bereits recht eiweißähnlich, so daß die Synthese auch des Eiweiß selbst wohl nur eine Frage kürzerer Zeit ist, wie es auch bereits gelungen ist, die Fette und Kohlehydrate, die beiden anderen Klassen von Nährstoffen, synthetisch zu gewinnen. Polypeptide.

Eiweiß nennt man die stickstoffhaltigen Stoffe, welche die Pflanzenorganismen aufbauen, den wesentlichen Bestandteil des Protoplasmas. Im Weizenmehl sind 10 Proz., in der Kleie bis zu 50 Proz., im Heu bis 12 Proz. Eiweiß. Eiweiß ist ein Sammelbegriff, da die Zusammensetzung sehr schwankt, eine Formel dafür also nicht aufzustellen ist. Manche Eiweißarten sind kristallisiert, sie enthalten trotzdem wechselnd 53—55 Proz. Kohlenstoff, 7—7,5 Proz. Wasserstoff, 21—24 Proz. Sauerstoff, 15—17 Proz. Stickstoff und 1—2 Proz. Schwefel, dazu verschiedene Salze. Ihre kolloide Lösung koaguliert, d. h. gerinnt, bei den meisten Eiweißarten durch Erhitzen oder Gefrieren oder durch Elektrolyte. Das Fibrin des Blutes gerinnt schon an der Luft, die Serumflüssigkeit des Blutes dagegen nicht. Eiweiß wird leicht gespalten durch Säure oder Base. Durch ein Ferment der Magenwand (Pepsin) und das des Darms (Trypsin) entstehen bei der Verdauung Albumosen, einfachere Eiweißkörper, danach die löslichen diffundierbaren Peptone, alsdann die erwähnten synthetisch gewinnbaren Polypeptide, schließlich die ein- Peptone.

Digitized by Google

fachen Aminosäuren. Durch bakterielle Tätigkeit entstehen aus Eiweiß die giftigen Toxalbumine. Keratin, Hämoglobin, Fibroin sind Eiweißstoffe des Horns bzw. des Blutes (gefärbt) und der Seide, mit ganz wechselndem Verhalten; auch der Leim der Knochen gehört zu ihnen. In der Milch sind je 3 Proz. Caseineiweiß und Fett, daneben 5 Proz. Zucker und 1 Proz. Salze.

Leim.

Casein.

Nährmittel.

Während in den Kohlehydraten als Nährmittel wesentlich die Quelle der Muskelkraft zu suchen ist, in den sauerstoffarmen Fetten mehr die Wärmequelle, der Heizstoff des Körpers, die sich auch gegenseitig vertreten können, bedarf das Eiweiß aus noch unbekannten Gründen der regelmäßigen Erneuerung.

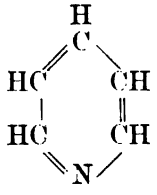
80. Heterozyklische Verbindungen.

Indigo.

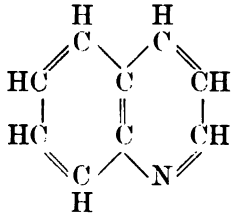
Das Derivat einer aromatischen o-Aminokarbonsäure, der Anthranilsäure, ist der Indigo $o\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH\\CO\end{cases}C=C\begin{cases}NH\\CO\end{cases}C_6H_4$ (Baeyer), der Farbstoff der uralten Indigopflanze und des Färberwaids, deren Kultur, wie die der Krappflanze des Alizarins, durch die technische Synthese dieser Farbstoffe so gut wie aufgehört hat. Als Ausgangsstoff dient für die Indigosynthese nach einem der benutzten Verfahren Anilin, nach einem zweiten die Phtalsäure, die aus Naphtalin durch dessen Oxydation mit Quecksilber als Katalysator entsteht. Zum Färben wird das unlösliche Indigblau durch Reduktionsmittel in das lösliche und farblose Indigweiß, die „Küpe", übergeführt, der Stoff wird damit getränkt, und durch Aufhängen in der Luft infolge Oxydation in der Faser wird es wieder in den blauen Farbstoff verwandelt.

Pyridin, Chinolin, Alkaloide.

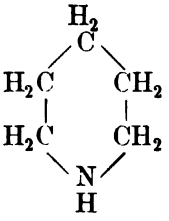
Im Indigo sind zwei Benzolringe zusammengetreten, welchen je ein zweiter fünfgliedriger Ring sich angeschlossen hat, mit einem stickstoffhaltigen Ringglied; Indigo ist daher eine heterozyklische Verbindung. Der einfachste Stickstoffring ist aber das Pyridin C_5H_5N, das vom Benzol sich nur durch den Eintritt eines N-Atoms anstatt der CH-Gruppe unterscheidet. Das Chinolin enthält einen Doppelring, es steht zum Pyridin im Verhältnis vom Naphtalin zum Benzol.



Pyridin



Chinolin



Piperidin

Digitized by Google

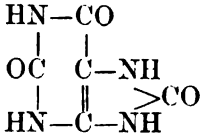
Pyridin und Chinolin sind flüssig und finden sich im Steinkohlenteer zu 0,25 Proz. mit den Benzol-Kohlenwasserstoffen und Phenolen. Sie verhalten sich wie tertiäre Amine, reagieren also alkalisch und bilden mit Säuren durch Addition Salze, wie Ammoniak, Methylamin oder Anilin. Pyridin hat einen widerlichen Geruch, dem es seine Verwendung als Denaturierungsmittel für steuerfreien Sprit verdankt. Durch vollständige Hydrierung des Pyridins, d. i. Anlagerung von Wasserstoff bis zur Sättigung des Rings, also bis zur Aufhebung der Doppelbindungen, entsteht Piperidin mit pfefferartigem Geruch. Piperidin.

Es sind die Stammsubstanzen der allermeisten Alkaloide, das sind giftige und oft heilkräftige Pflanzenstoffe, welche von ihrer alkalischen Reaktion diesen Sammelnamen erhielten. Viele von ihnen sind synthetisch darstellbar. So ist das Coniin des giftigen Schierlings ein Coniin. Propylpiperidin, das Piperin des Pfeffers ebenfalls ein Piperidinderivat. Ein Pyridinderivat ist auch das Nikotin des Tabaks, das starrkrampferzeugende Strychnin und das Brucin der Brechnuß, das Cocain Nikotin. Cocain. der Cocablätter mit der vielbenutzten Wirkung als lokales Anästhetikum; ferner das Atropin der Tollkirsche, das Hyoscyamin des Stechapfels und das Hyoscin des Nachtschattens, welche die bekannte mydriatische Wirkung auf die Pupille des Auges besitzen, sie vergrößern. Atropin.

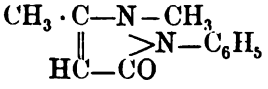
Chinolinderivate sind das bitterschmeckende Chinin, das bekannte Fiebermittel der Chinarinde, verwandt mit dem Chinolin auch die sieben Alkaloide des Opiums aus dem Mohn, deren therapeutisch wichtigste das Morphin, Codein und Narkotin sind. Chinin. Morphin.

Alkaloidähnliche Stoffe, wie das Theobromin des Kakaos und das anregende Kaffein des Kaffees, das identisch mit dem Thein des Teestrauchs und durch Einführung einer Methylgruppe in das Theobromin synthetisch darstellbar ist, leiten sich von der Harnsäure ab, einem komplizierten Derivat des Harnstoffs. Kaffein. Harnsäure.

Harnsäure ist synthetisch zu gewinnen, wie das Theobromin und Kaffein (E. Fischer). Als Ammoniumsalz ist sie ein Bestandteil tierischen Harns, der festen Schlangen- und Vogelexkremente, und befindet sich daher im Guano, aus dem sie technisch gewonnen wird. Ihre Abscheidung in den Gelenken infolge geringer Löslichkeit bedingt, z. B. bei reichlichem Fleischgenuß, Gicht und Harnsteinbildung.



Harnsäure



Antipyrin

Digitized by Google

Antipyrin. Eine weitere heterozyklische Verbindung mit zwei Stickstoffatomen im fünfgliedrigen Pyrazolring ist das Antipyrin, ein Dimethylphenyl-pyrazolon, das als fieberwidriges Heilmittel viel benutzt ist.

81. Terpene und Kampfer; Kautschuk.

Die ätherischen Öle der Blüten, Blätter, Wurzeln und Früchte vieler Pflanzen werden durch Destillation dieser Pflanzenorgane mit Wasserdampf gewonnen und bestehen aus Gemengen chemischer Individuen, deren Konstitution aufzuklären, und sie synthetisch zu erhalten, schon bei einer ganzen Anzahl gelungen ist. Es sind meist aromatische Verbindungen, deren ungesättigter Ring aber ganz oder teilweise durch Addition von Wasserstoff zu hydroaromatischen Verbindungen gesättigt worden ist. Sie haben sehr oft die Gesamt-Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ mit dem Sammel-

Terpentin. namen Terpene, weil das Terpentinöl aus dem Harz der Fichten und Tannen wesentlich aus solchem Terpen und zwar aus Pinen besteht. Der Rückstand der Destillation des Terpentinöls ist das Kolo-

Kolophonharz. phonium oder Fichtenharz, das zum Auspichen der Fässer und, wie andere Harze (Bernstein, Kopal), nach der Lösung in Terpentinöl und Firnis zu Öllacken dient. Auch das Limonen, das mit Pinen

Zitronenöl u. a. zusammen das Zitronenöl bildet, hat dieselbe empirische Zusammensetzung, nur andere Konstitution, während Menthol, der Hauptteil im Pfefferminzöl, und Terpineol, das als künstlicher Fliederduft benutzt wird, kein Kohlenwasserstoff, sondern ein Alkohol mit der Gruppe C.OH, das Carvon, der Hauptteil des Kümmelöls, ein Keton mit der Gruppe $=CO$ ist.

Ein Keton ähnlicher Gesamt-Zusammensetzung wie Carvon ist auch der kristallisierte Japan-Kampfer $C_{10}H_{16}O$ und nur wenig verschieden von dem Borneokampfer. Er ist aus dem Holze des Kampferbaums mit Wasserdampf zu gewinnen und wird als Zusatz bei der Zelluloidfabrikation, auch bei einigen rauchlosen Schießpulvern, sodann als Mottenschutz und therapeutisches Mittel verwendet und ist synthetisch leicht zu gewinnen.

Isopren. Aus Isopren, einem ungesättigten Äthylen-Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines Halbterpens C_5H_8, den man ebenfalls

Kautschuk-Synthese. leicht synthetisch erhalten kann, läßt sich auf verschiedenen Wegen der amorphe Kautschuk $(C_{10}H_{16})_x$ gewinnen (Harries), der natürliche erhärtete Milchsaft gewisser Euphorbiaceen.

Durch die Einverleibung von Schwefel (Vulkanisation), teils adsorbiert, teils chemisch gebunden, wird der Kautschuk als Isolationsmittel fester und widerstandsfähiger gegen Wärme, bei viel Schwefel

Hartgummi. und Anwendung höherer Temperatur entsteht daraus Hartgummi.

Digitized by Google

Die Kolloidität des Kautschuks bedingt aber zur Zeit noch zu große Unterschiede in den Eigenschaften zwischen natürlichem und synthetischem Kautschuk, um das Naturprodukt voll ersetzen zu können. Die Anstrengungen der chemischen Industrie werden aber zweifellos auch hier schließlich zum Siege der Synthese über das weniger reine und ungleichmäßigere Naturprodukt führen, wie beim Alizarin, beim Indigo u. v. a.

Literatur.

Kurze Lehrbücher der organischen Chemie sind die von A. Bernthsen, 11. Aufl., 1911; von Holleman, 10. Aufl., 1912 und Diels, 1907; ausführlicher sind die von Richter-Anschütz, 11. Aufl., 1909, und V. Meyer-Jacobson, 2. Aufl. (1911). Das umfassendste Handbuch der organischen Chemie ist das von Beilstein in 3. Aufl. (1893–1906), das Nachschlageregister dazu, ein Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, von M. M. Richter, 3. Aufl., 1912.

Digitized by Google

Sachregister.

Abraumsalze 48. 65. **81.** 93. 95.
Absolute Größe der Moleküle 19.
Absoluter Nullpunkt 19.
Absolute Temperatur 19.
Absorptions-mittel (für Gase) 55.
— -spektrum 103.
Acetate 181.
Aceton 180.
Acetylen 63. **120.** 175.
Adsorptionsverbindung 32. 126.
Aequivalentgewicht **18.** 20. 54.
Aether 179.
Aetzkali 82.
Aetznatron 37. **82.**
Affinität 3. 10. **40.**
Akkumulator 11. **127.**
Aktinium 98.
Aktion und Reaktion 44.
Akzeptor 58. 64.
Alaun 48.
Aldebaranium 102.
Aldehyde 180.
Aliphatische Verbindungen 173.
Alizarin 188.
Alkali 37.
— -Elektrolyse 82.
— -Erdmetalle 37. **91.**
— -metalle 37. **80.**
— -salze 81 u. f.
Alkalisch 43.
Alkalische Erden 37.
Alkaloide 190.
Alkogel 31.
Alkohole 177.
Alkoholsäuren 182.
Alkosol 31.
Allotropie **61.** 113. 129. 131. 139.
Aluminium 26. 102. **106.**
Aluminiumnitrid 71. **109.**
Aluminate 102.
Amalgam 35. **97.**
Ameisensäure 181.
Amikronen 30.
Amine 187.
Aminosäuren 189.
Ammoniak 8. 70. **77.** 109.
Ammonium 77.
— -salze 77.
Amorph 30.
Amphoter 102.
Analyse 8. **52.**
Anilin 187.
Anion **29.** 43.
Anode 8. 29.
Anorganische Chemie 27.
Anthrazen 176.
Antichlor 146.
Antifebrin 189.
Antimon 128. **129.**
— -wasserstoff 136.
Antipyrin 191.
Arbeitsleistung, maximale 3. **41.**
Argon 70.
Aromatische Verbindungen 176.
Arsen 128. **129.**
Arsenik 135.
Arsenwasserstoff 136.
Asphalt 175.
Aspirin 182.
Atmosphäre 55. **69.** 70.
Atmung 56.
Atom 16.
— -gewicht 16. **20.** 21.
— - — Tabelle **24.** 25.
— -hypothese 16.
-- -wärme 21.

Digitized by Google

Atomzerfall 98. **100.**
Atropin 191.
Auersches Glühlicht 37. 103. **111.**
Auripigment 136. 140.
Ausflocken **31.** 107.
Autogene Schweißung 59.
Autoxydation **57.** 60. **64.**
Avogadros Hypothese 18. **43.**
— Zahl 19.
Azide 79.
Azofarbstoffe 187.

Baryum 90. **92.**
— -oxyd 57.
— -peroxyd 57.
— -platincyanür 100.
— -sulfat 54.
Basen **34.** 36. 41. 82.
Basische Salze 42.
Benzin 174.
Benzoësäure 180.
Benzol 176.
Berlinerblau 121.
Beryllium 90.
Bier 178.
Bittermandelöl 180.
Blausäure 120.
Blei 101. 110. **124.**
— -kammerprozeß 143.
— -sammler 11.
Bleichmittel 58.
Blutlaugensalz 47. **121.**
Bodenkörper 45.
Bor 102. **104.**
— -säure 105.
Borate 105.
Borax 105.
Boyle(-Mariotte), Gesetz 7. 17. 19.
Branntwein 179.
Braunstein 159.
Brechweinstein 136.
Brom 151. **154.**
— -wasserstoffsäure 151.
Bronze 85.
Brownsche Bewegung 19.
Butter 184.

Cäsium 80.
Cadmium 90. **95.**
Calcium 26. 90. **92.**
— -carbid 70. **119.**
— -cyanamid 70.
— -hydroxyd 36. **94.**
Calomel 97.
Calorie **21.** 68.
Caput mortuum 28.
Carbide 119.
Carborundum 112.
Carosche Säure 146.
Caseïn 190.
Cassiopeium 102.
Cer 103. 109. **110.**
Ceriterden 102.
Chemie der Kohlenstoffverbindungen 27. **173.**
— — Kolloide 32.
Chemische Analyse 52.
— Dynamik 40.
— Energie 3.
— Kinetik **40.** 52.
— Massenwirkung 39.
— Statik 40.
— Verbindung 1. 13.
Chemisches Gleichgewicht **38.** 40.
Chilesalpeter 74.
Chinin 191.
Chinolin 190.
Chinon 188.
Chlor 8. 9. 26. 151. **153.**
— -kalk 152. **153.**
— -knallgas 16. **154.**
— -säure 156.
— -saures Kalium 57.
— -phosphor 157.
— -schwefel 157.
— -silber 89.
— -stickstoff 157.
— -wasserstoffsäure 156.
Chlorate 156.
Chloride 156.
Chloroform 155. 177.
Chlorophyll 56.
Chrom 137. **147.**
— grün 148.
— -oxydsalze 150.
— -säure 149.
Chromate 149.
Citronenöl 192.
Citronensäure 182.
Cocain 191.

Digitized by Google

Coniin 191.
Cyan, Cyanide 47. **120.**
— -natrium 87. **120.**

Dämpfe 4.
Daltons Atom-Hypothese 16. 17.
— Gasgesetz 17. **19.**
— Gesetz der Proportionen **18.** 17. 28.
— Gesetz der unabhängigen Löslichkeit 47.
Dampfdruck des Wasserdampfes 6. **67.**
Dampfdichte **18.** 20. 43.
Daniell-Element **10.** 41.
— -scher Hahn 64.
Destillation 35.
—, fraktionierte **7.** 57.
Dextrin 184.
Diamant 113.
Dialyse 31.
Diaphragma 10.
Didym 103.
Dielektrikum 67.
Dielektrizitätskonstante 29.
Diffusion 11.
— der Kolloide 31.
— -geschwindigkeit 11.
Disperse Systeme 32.
Dispersionsmittel 31.
Dispersoide 30.
Dissoziation 38. 42. 164.
—, elektrolytische **27.** 28. 42.
Doebereinersches Feuerzeug 51.
Doppelsalz 47.
Drosselventil 8.
Dulong und Petit, Regel 21.
Dynamik 40.
Dynamit 75. **186.**
Dysprosium 102.

Eau de Javelle 82. **152.**
Edelgase 38. **70.** 72.
Edelmetalle 50.
Eigenvolum der Molekeln 19.
Eis 67.
Eisen 26. 160. **166.** 169.
— -oxyd 15. 165.
— -oxydul 13.
Eiweiß 189.
Elektroanalyse 54.
— -endosmose 31.
Elektrolyse 8. 9. 16. 28. 57. **62.**
Elektrolyte 29. 42.
Elektrolytische Dissoziation **27.** 42.
Elektrolytisches Gleichgewicht 43.
Elektronenausstrahlung 40.
Elementaranalyse 55.
Elemente 1. **11.** 25. 26.
— des Aristoteles 11.
— negative, positive 34.
— periodisches System 33.
— Tabelle 24. 25.
— Vorausbestimmung 106.
Emanation 101.
Emulsions-Dispersoide 30.
— -Kolloid 30. 31.
Enantiotropie 93. 139.
Endothermer Prozeß 3.
Energie, freie 6.
— -inhalt 3.
Entwickler, photographischer 188.
Erbinerden 102.
Erbium 102.
Erdalkalimetalle 91.
Erden, alkalische 37.
—, seltene 37. **102.** 110.
Erdgas 174.
Erdmetalle 37. 103. **111.**
Erdöl 174.
Essigäther 184.
Essigsäure 181.
Ester 75. 184.
Europium 102.
Eutektikum 46.
Eutektischer Punkt 47.
Exothermer Prozeß 3. 57.
Explosion 4. 57.
Exsiccator **6.** 68.

Färben von Stoffen 32.
Faradays Gesetz 62.
Farbbeize 107.
Ferriverbindungen 166.
Ferroverbindungen 167.
Feste Lösung 32. 36.
Fette 82. **185.**
Firnis 185.
Fixiernatron 86. **146.**
Flamme 63.
— des Bunsenbrenners 117.
Flammfärbung **52.** 80. 92. 102. 106.

Digitized by Google

Flockung 31.
Fluor 151. 152.
Flußsäure 151.
Formalin, Formaldehyd 180.
Formel der Verbindungen 23. 24.
Fraktionierte Destillation 7. 57.
Freie Energie 6.
Freiheitsgrad 46. 47.
Freiwillig verlaufender Prozeß 7.
Fuchsin 188.

Gadolinium 102.
Gärung 178.
Gallium 106.
Galvanoplastik 87.
Gas-analyse 55.
— -dichte 11. 18.
— -diffusion 11.
— -gesetze 5. 7. 17. **19.**
— -gleichung 19.
—, komprimiertes 8.
— -konstante **19.** 41.
Gay-Lussac, Gesetz von **5.** 17. **19.**
— -Turm 144.
Gefrierpunktserniedrigung 31. **43.** 44. 46.
Gegenstromprinzip 56.
Gekoppelte Reaktion 60.
Gel 31.
Gemenge **1.** 13.
Generatorgas 116.
Gerben von Leder 32. 183.
Germanium 110.
Gesättigter Dampf 68.
Gesetz der Massenwirkung **39.** 43.
— — rationalen Gewichtsverhältnisse **15.** 17.
— — — Volumverhältnisse 17.
— — unabhängigen Löslichkeit **47.**
— von Boyle(-Mariotte) 7. 13. 17. 19. 47.
— — Dalton **5.** 17. 19.
— — Faraday 62.
— — Gay-Lussac **5.** 17. 19.
— — Henry 63. **66.**
Gewichtsanalyse 54.
Gibbs Phasenregel 45.
Gichtgase 116.
Gips 66. **93.**
Gläser 122.
Glanzgold 162.
Gleichgewicht **38.** 40. 43. 46.
Gleichgewicht, Hochofen- 116.
—, verschiebbares 45.
—, vollständiges, unvollständiges 47.
Gleichgewichts-druck 45.
— -konstante 40.
Gleichung von van der Waals 19.
Gloverturm 144.
Glyzerin 82. **179.**
Gold 75. **84.**
— -Kolloid 28. 30. 32.
— -purpur 126.
— -schwefel **136.** 140.
— -Verbindungen 90.
Grammol 19.
Gramm-Molekularvolumen 18.
Graphit 113.
Gründüngung 69.
Grünspan 85.
Guano 69.
Guignetgrün 148.

Hämoglobin 56.
Härte des Wassers **66.** 95.
Härteskala 107.
Halbdurchlässige Membran 43.
Halbwertszeit 99. 101.
Halogene 152.
Halogenstickstoff 156.
Halogenwasserstoffsäuren 41. **151.**
Harnsäure 191.
Harnstoff 188.
Hartblei 132.
Hauptsatz der Wärmetheorie (zweiter) 7.
Heilquellen 65.
Heizgase 116.
Helium 13. 63. **70.** 99.
Henrys Gesetz 66.
Heterogenes System 2. **39.**
Heterozyklische Verbindungen 190.
Hirschhornsalz 78.
Hochofenprozeß 116. **168.**
Höllenstein 90.
Holmium 102.
Holzgeist 178.
Hydrazin 79.
Hydrochinon 179.
Hydrogel 31.
Hydrolytische Spaltung **43.**
Hydroperoxyd **64.** 83. 111.
Hydropersulfid 141.

Digitized by Google

Hydrosol 31.
Hydroxyl 42.
— -amin 79.
— -ion 29. 36.
Hygroskopizität 6. 68.
Hypochlorit 82.

Ideale Gase 19.
Indifferente Gase 69.
Indigo 190.
Indikator 35. 37.
Indium 106.
Initialzünder 79. 98.
Jod 151. **155.**
— -wasserstoffsäure 151.
Jodide 155.
Jodoform 155. 177.
Ionen 28.
Ionisation der Luft 98.
Iridium 160. 162.
Isomerie 73. 174.
Isomorphismus 47. 48.
Isopren 192.

Kadmium 90. **95.**
Kältemischung **44.**
Kaffein 191.
Kalilauge 29. 37. **82.**
Kalisalpeter 74.
Kalium 26. 37. **80.**
— -hydroxyd 82.
— -salze 81 ff.
Kalk 94.
Kalkbrennen 39. 45. 94.
Kalksalpeter 70.
— -stickstoff 69. 70.
Kalorie **21.** 68.
Kammersäure **144.**
Kampfer 192.
Karbolsäure 179.
Karbonate 41. **118.**
Karbonsäuren 180.
Karbonyle 171.
Katalyse 51. 163.
Katalysator 15. **51.**
Kataphorese 31.
Kathode 8. 28.
Kathodenstrahlen 99.
Kation 29. 43.
Kautschuk 192.
Keime 47.
Kerzen 185.
Kesselstein 66. **95.**
Ketone 180.
Kieselsäure 121.
Kinetik 40.
Kinetische Gastheorie 18. 19.
Kippscher Apparat 5.
Knallgas 4. **68.**
Knallquecksilber 98.
Kobalt 160. 166.
— -salze 167.
Kochsalz 81.
— -Elektrolyse 9. **81.** 153.
Königswasser 90. **156.**
Kohlehydrate 183.
Kohlendioxyd 117.
Kohlenoxyd 117.
Kohlensäure 117.
- - -wasserstoffe 173.
- - -stoff 26. 27. 109. **113.**
— — -verbindungen 173.
Koks 115.
Kollodium 76. **186.**
Kolloide 30.
— -Lösung 19. 28.
Kolloidverbindungen **32.** 126.
Kolophonharz 192.
Komplexbildung 47.
Komplexe Salze der Platingruppe 164 ff.
— Verbindungen **47.** 51.
Komprimiertes Gas 8.
Kondensiertes System 3.
Kontaktprozeß 15. 51. **142.**
Kontaktwirkung 51.
Konstantan 36.
Konstitution der Materie 18.
Konversionssalpeter 74.
Konzentration 39. 40.
Koordinationstheorie (Werner) 51.
— -valenz 49.
— -verbindungen 49. 165.
Korund 107.
Kristallisation 45.
Kristalloide 31.
Kristallwasser 49.
Kritischer Druck, Temperatur 7. 56.
Kryohydratischer Punkt 46.
Krypton 70.
Kunstseide 76. 89. **184. 186.**

Digitized by Google

Kupfer 84.
— -legierungen 85.
— -verbindungen 88.

Lachgas 72.
Lackmus 35. 37.
Lagermetall 132.
Landolts Versuch 2.
Lanthan 102.
Latente Schmelzwärme 68.
— Verdampfungswärme 68.
Lauge 36. **82.**
Leblancs Soda-Verfahren 83.
Le Chateliers Prinzip 44.
Lecithin 187.
Ledergerbung 32. 183.
Legierung **35.** 46.
Legierungen des Kupfers 85.
Leichengifte 187.
Leichtmetalle 50.
Leim 190.
Leitfähigkeit 36. 42.
Leuchtfarben 130. **141.**
Leuchtgas 115.
Lichtäther 12.
Ligroin 174.
Linienspektrum (der Edelgase) 72.
Literatur 172. 193.
Lithium 80.
Lithopone 96.
Löslichkeit 44. 45. 47.
Lösung 27. 30. 41. 45.
—, feste 32. 36.
—, kolloide 28.
— und Suspension 30.
—, wahre 28.
Lösungssättigung 43.
Luft 55. **69.**
Luft, flüssige 56.
Luftionen 20.
Luminescenz 130.
Lutetium 102.
Lysol 179.

Magnalium 109.
Magnesium 26. 90. **95.**
Mangan 151. **158.**
Manganat 159.
Manganin 36.
Maßanalyse 54.
Massenwirkung **39.** 43.
Maximale Arbeit 7. **41.**
Meerwasser 65.
Mennige 128.
Mesothorium 98.
Messing 85.
Metalle 34. 35.
—, Einteilung 36.
— -Hydrosole 32.
Metallide 36.
Metalloide 34.
Metallzerstäubung 28.
Metastabiles System 45.
Methan **119.** 173.
Methylorange 35. 37.
Mineralien 49.
Mischkristalle 36. **48.**
Mörtel 39. **94.**
Molargewicht 18.
Molekül 18.
Molekül, einatomig, mehratomig 22.
Molekulargewicht 18. 20. 31. 43.
— -Bestimmung 43.
Molekulargröße, absolute 18.
— -hypothese 17.
Moloxyd **57.** 64.
Molybdän 137. **147.**
— -säure 150.
Monazitsand 103.
Monotropie 93. 131.
Morphin 191.
Münzen 85.
Musivgold 140.

Naphta 174.
Naphtalin 176.
Naphtene 175.
Natrium 9. 26. **80.**
— -amid 79.
— -azid 79.
— -hydroxyd 82.
— -peroxyd 83.
— -salze 81ff.
Natronlauge 37. **81.**
— -salpeter 74.
Nelkenöl 181.
Neodym 103.
Neon 70.
Neo-Ytterbium 102.

Digitized by Google

Nernstlicht 111.
Nesslers Reagenz 97.
Neutrale Salze 42.
Nickel 160. **166.**
— -salze 167.
Nikotin 191.
Niob 128. **129.**
Niton 13. 71. **100.**
Nitramid 73.
Nitrate 41. **74.**
Nitridstickstoff 70.
Nitrieren 76.
Nitrite 41. **76.**
Nitrobenzol 186.
Nitroglyzerin 75. **186.**
Nitrosylschwefelsäure 144.
Nitroverbindungen 76. **186.**
Nitrozellulose 76. **186.**
Nomenklatur der Oxyde 23.
— — Salze 41. 161.
Normalgewicht 54.
— -lösung 54.

Oberflächenenergie 27.
Öle 185.
Oleum 143.
Optische Aktivität 174.
Organische Chemie 27. 28. **173.**
— Verbindungen 29. **173.**
Osmium 160.
Osmotischer Druck 43.
Oxalsäure 181.
Oxozon 61.
Oxydase 56.
Oxydation 3. 39. **55.**
Oxyde 23. **58.**
Oxydul 23.
Oxyhämoglobin 56.
Oxyliquit 59.
Ozon 59.

Palladium 160. **162.**
— -wasserstoff 164.
Paraffin 175.
Passivität 109.
Patina 85.
Peptone 189.
Perhydrol 65.
Periodisches System 33.
Perkarbonat 119.
Permanentweiß 93.
Permanganat 159.
Peroxyd 57. 58.
Persäuren 146.
Petroleum 175.
Phase 46.
Phasenregel 45.
Phenacetin 189.
Phenolcarbonsäuren 182.
Phenole 179.
Phenolphthalein 35. 37. **182.**
Phosphate 133.
Phosphor 8. 26. 59. 128. **129.** 132.
— -bronze 132.
— -eszenz 130.
— -säuren 133.
— -wasserstoff 137.
Photographie 86.
Pikrinsäure 76. **186.**
Piperidin 191.
Platin 160. **162.**
— als Katalysator 163.
— -kolloid 28. 30. 32. 163.
— -mohr 162.
— -schwamm 51. **164.**
Polymerie 175.
Polymorphie 93.
Polypeptide 189.
Poröse Membran 31.
Porzellan 123.
Potential 3. **62.**
Pottasche 84.
Praseodym 103.
Primärelement 8. 9.
Primäre Salze 42.
Prinzip der größten Wärmeentwicklung 3.
— der maximalen Arbeit 3. 41.
— vom kleinsten Zwang 44.
Prouts Hypothese 100.
Pseudolösung 30. 31. 32.
Pyridin 190.

Qualitative Analyse 52.
Quantitative Analyse 54.
Quecksilber 20. 21. 90. **95.**
— -lampe 59.

Radioaktive Stoffe 20. 40. **98.**
Radioaktivität 98.

Digitized by Google

Radium 90. **98.** 101.
— -zerfall 13. 98.
Reaktionsbeschleunigung 3.
— -fähigkeit organischer Stoffe 29.
— -geschwindigkeit 2. **40.**
— -gleichungen 23.
Realgar 136. 140.
Reduktion 39. **55.**
Reinigung von Abwässern 32.
Rhodanwasserstoff 121.
Rhodium 160. **162.**
Röstgas 52.
Röstprozeß 88.
Rosten 39. **170.**
Rotguß 85.
Rubidium 80.
Rubin 107.
Ruß 115.
Ruthenium 160.

Saccharin 189.
Sättigung 43.
— -sdruck 68.
Säuren **34.** 41. 43.
—, schwache, starke 42.
Säureamide 187.
Säureester 184.
Säurehaloide 157.
Säurerest 42.
Salicylsäure 182.
Salmiak 77.
— -geist 77.
Salpeter 69. **74.**
— -säure 45. 70. **73.** 80.
Salpetrigsäure 76.
Salzbildung 41. 42.
Salze 41.
—, basische, saure 42.
— der Alkalimetalle 81.
Salzlager 65.
— -lösung 41.
— -säure 16. 29. 73. 151. **155.**
Samarium 102.
Satz vom kleinsten Zwang 44. 67.
— — verschiebbaren Gleichgewicht 45.
Sauerstoff 7. 11. 20. 25. **55.** 137.
— -äquivalentgewicht 13. 20.
— -aktivierung 58.
— -Darstellung 57.
— -Eigenschaften 58.
Sauerstoff, flüssiger 7. **56.** 59.
—, kritischer Druck, Temperatur 7. 56.
— -Verbindungsgewicht 20.
Scandium 102.
Schamotte 123.
Scheidewasser 75. 88.
Schießbaumwolle 186.
Schmelzpunkt 46.
— -wärme 68.
Schmirgel 107.
Schutzkolloid 32.
Schwarzkupfer 88.
— -pulver 74.
Schwefel 1. 20. 26. 137. **138.**
— -eisen 1.
— -kies 52. 166.
— -kohlenstoff 146.
— -leber 141.
— -oxyde 141.
— -stickstoff 146.
— -verbrennung 9. 14.
— -wasserstoff 2. **141.**
Schwefelsäure 52. **142.** 146.
— -Anhydrid 15. 52. **141.**
— -Kontaktprozeß 15. **142.**
Schweinfurter Grün 85. **135.**
Schweitzers Reagens 89. **184.**
Schwefligsäure 8. **142.**
— -Anhydrid 14. **141.**
Schwermetalle 50.
Seife 37. 66. 82. **185.**
Seifenstein 37.
Sekundärelement 11.
Sekundäre Salze 42.
Selbstentzündung 4.
Selen 137. **138.**
Seltene Erden 37. **102.**
— —, Trennung 103.
Sidotblende 100.
Siedepunkt **47.** 68.
— -serhöhung 43.
Sikkative 128.
Silber 75. **84.**
— -blick 88.
— -verbindungen 90.
Silicium 26. 109. **112.**
Silikate 41. **121.**
Soda 83.
Sole 28. 31.
Spannungsreihe 62.
Spektralanalyse 52.

Digitized by Google

Spektralapparat **58.** 63.
Spezifische Wärme **21.** 68.
Spindeln 74.
Spintheriskop 100.
Spiritus 178.
Spratzen des Silbers 84.
Stärke 56. **184.**
— der Basen, Säuren **42.** 75.
— — Elektrolyte 42.
Stahl 169.
Stanniol 125.
Staßfurter Abraumsalze 48. 65. **81.** 93. 95.
Stereoisomerie 73. **174.**
Stick-dioxyd **72.**
— -gas 70.
— -oxyd 69. **72.**
— -oxydul 72.
Stickstoff 7. 26. 56. **69.** 128.
— -assimilation 69. 78. 104.
— -tetroxyd 72.
— -wasserstoff 79.
Stöchiometrie 15.
Stoneys Spirale 34.
Strahlungsenergie 40.
Stromleiter 29.
Strommenge 10. **62.**
— -stärke 11.
Strontium 90. **92.**
Struktur-chemie 29. 30.
— -isomerie 73. **174.**
Stufenregel 64.
Sublimat 20. **97.**
Sublimation 35.
Submikronen 30.
Suboxyd 58.
Sulfate 41. **141.**
Sulfide 140.
Sulfite 41. **142.**
Sulfonsäuren 146.
Sulfosäuren 186.
Sulfür 42.
Superoxyd 58.
Superphosphat 135.
Suspension 28. 30.
— -sdispersoid 30.
— -skolloid 30. 31.
Symbole der Elemente 23.
Synthese 8. 27. 173.

Tabelle der Elemente 24. 25.
Tannin 182.
Tantal 128. **129.**
Tellur 137. **138.**
Temperatur, absolute 19.
—, kritische 7.
Tension des Wasserdampfes **6. 67.**
Terbinerden 102.
Terbium 102.
Terpene 192.
Terpentin 192.
Tertiäre Salze 42.
Thallium 106.
Thenards Blau 107.
Thermalquellen 66.
Thermit 108.
Thermodynamik **40.**
Thermoelement 162.
Thiosulfat 146.
Thomasschlacke 170.
Thorium 98 103. 109. **110.**
Thulium 102.
Titre 54.
Titrimetrie 54.
Ton 123.
Tonerde 102. **107.**
Traubenzucker 89. **188.**
Trockenmittel **6.** 95.
Trocknen der Gase 5.
Trotyl 187.
Tulasilber 2. **84.**
Tyndall-Phänomen 30.

Überhitzter Dampf 68.
Übersättigung 45.
— -schwefelsäure 145.
Ultramarin 124.
— -mikroskop 30.
Umkehrbarer Prozeß **39.** 41.
Umwandlung der Elemente 12.
Unterkühlung 45.
— -salpetrige Säure 73.
Uran 98. 137. **147.**
— -säure 150.
Uranyl-Verbindungen 147.
Urelement 11. 100.
Urstoffe 11.

Valenz **22.** 29. 33. 49. 62.
Vanadin 128. **129.**
Van der Waals Gleichung 19.
Vanillin 180.

Digitized by Google

Verbrennungsprozeß 56. 117.
Verseifung der Fette 37. 82. **185.**
Verstäubung der Metalle 30.
Verteilungssatz 88.
Verwandtschaft 3. 38. **40.**
Verwittern 68.
Vitriole 89.

Wärmekapazität 21.
— -tönung 3. 40.
Wasser 5. 37. **65.**
— als Lösungsmittel 29.
— -dampf 68.
— -gas 62. **116.**
— -glas 122.
—, Härte 66. 95.
Wasserstoff 5. 8. 11. 13. 14. 26. **61.** 92.
— -superoxyd 57. **64.**
Weichlot 125.
Wein, Weingeist 178.
— -säure 182.
— -stein 182.
Weißblech 125. 171.
Werners Koordinationstheorie **49.** 51. 165.
Wertigkeit 22.
— der Elemente 24. 25.
— — Säuren 35.
Widerstand 36.
Wismut 128. **129.**
Wolfram 137. **147.**
— -bronze 150.
— -kolloid 31.
Woodsche Legierung 132.

Xenon 70.

Ytterbium 102.
Yttererden 102.
Yttrium 102.

Zellstoff 56. **184.**
Zelluloid 76. **186.**
Zellulose 184.
Zement 124.
Zentralatom 49.
Zerfließliche Stoffe 68.
Zink 90. **95.**
— -weiß 96.
Zinn 110. **124.**
Zinnober 96. **97.** 140.
Zirkon 109. **110.**
Zitronenöl 192.
— -säure 182.
Zucker 56. **183.**
Zündhölzer 130.
Zwang, Prinzip vom kleinsten **44.** 67.

Digitized by Google

Druck von August Price in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google